

Monographien

über

angewandte Elektrochemie

unter Mitwirkung von

Dr. E. Abel, Privatdozent an der Technischen Hochschule, Wien. — H. Becker, Elektrochemiker, Paris. — Anson G. Betts, Elektrometallurg, Troy, N.Y. — Dr. J. Billiter, Wien. — Geholmer Regierungsrat Dr. W. Boichors, M. d. II., Professor an der Technischen Hochschule, Aachen. — J. Brunn, Chemiker, Rombach. — Geheimrer Regierungsrat Dr. A. Classon, Professor an der Technischen Hochschule, Aachen. — Sh. Cowper-Coles, Elektrochemiker, London. — Dr. H. Dannoel, Elektrochemiker, Genf. — W. Ebert, Ingenieur, Berlin. — Dr. J. Ephraim, Chemiker und Patentanwalt, Berlin. — Dr. G. Eilwein, Oheringenieur und Chefchemiker der Siemens & Halske-A.-G., Berlin. — Dr. P. Feilband, Chemiker und Patentanwalt, Berlin. — A. J. Fitz-Gerald, Niagara-Falls, New York. — Dr. Ing. F. E. Günther, Hütten-Ingenieur, Aachen. — Dr. F. Haber, Professor, Berlin. — Dr. O. Hosnigschmid, Prag. — Dr. M. Huth, Chemiker der Siemens & Halske-A.-G., Berlin. — J. B. C. Kershaw, F. I. C. Elektrochemiker, London. — Dr. M. Le Blanc, Professor an der Universität Leipzig. — Dr. R. Lorenz, Professor, Frankfurt a. M. — Dr. R. Lurion, Direktor von Solvay & Co., Brüssel. — Dr. H. Meunicke, Elektrometallurg, Mannheim. — A. Minat, Paris. — Dr. A. Miolati, Professor am Kgl. italienischen Gewerbemuseum, Turin. — A. Moser, Dozent an der technischen Hochschule, Moskau. — Dr. B. Neumann, Professor an der Techn. Hochschule, Darmstadt. — Dr. K. Norden, Ingenieur, Berlin. — H. Nissenson, Direktor bei der Aktien-Gesellschaft zu Stolberg und in Westfalen, Stolberg. — J. Nußbaum, Elektrochemiker, Wien. — Dr. W. Palmieri, Professor an der Technischen Hochschule, Stockholm. — Dr. F. Peters, Professor an der Kgl. Bergakademie, Berlin. — Dr. W. Pfauhauser, Bahrikant, Leipzig. — R. Pitaval, Hütteningenieur, Paris. — Dr. P. Rohlfander, Elektrochemiker, Charlottenburg. — Dr. J. W. Richards, Professor an der Lehigh-University, Bethlehem, Pa. — Dr. Roloff, Elektrochemiker, Hagen. — Dr. Ing. M. Schlöttei, Chemiker, Leipzig. — Titus Ulke, Elektrometallurg und Hütteningenieur, New York. — M. v. Uslar, Dipl.-Hütteningenieur der Siemens & Halske-A.-G., Berlin.

und anderer Fachgenossen

herausgegeben

von

Viktor Engelhardt,

Oheringenieur und Chefchemiker der Siemens & Halske-A.-G., Berlin,
Direktor der Gesellschaft für Elektrostahlanlagen m. b. H., Berlin-Nonnendamm
Dozent an der Kgl. Technischen Hochschule, Breslau.

XLI. Band.

Halle a. S.

Verlag von Wilhelm Knapp

1912

Monographien

über

angewandte Elektrochemie

unter Mitwirkung von

Dr. E. Abel, Privatdozent an der Technischen Hochschule, Wien. — H. Becker, Elektrochemiker, Paris. — Anson G. Bates, Elektrometallurg, Troy, N. Y. — Dr. J. Billiter, Wien. — Geheimer Registrations-Rat Dr. W. Borchers, M. d. II., Professor an der Technischen Hochschule, Aachen. — J. Bonn, Chemiker, Rombach. — Geheimer Registrations-Rat Dr. A. Classen, Professor an der Technischen Hochschule, Aachen. — Sh. Cowper-Coles, Elektrochemiker, London. — Dr. H. Dammel, Elektrochemiker, Graf. — W. Ebert, Ingenieur, Berlin. — Dr. J. Ephraim, Chemiker und Patentanwalt, Berlin. — Dr. G. Filweil, Oberingenieur und Chefchemiker der Siemens & Halske-A.-G., Berlin. — Dr. P. Ferriand, Chemiker und Patentanwalt, Berlin. — A. J. Fitz-Gerald, Niagara-Falls, New York. — Dr. Zug. F. E. Günther, Hütten-Ingenieur, Aachen. — Dr. F. Habor, Professor, Böhmen. — Dr. O. Hoenigschmid, Prag. — Dr. M. Huth, Chemiker der Siemens & Halske-A.-G., Berlin. — J. B. C. Kershaw, F. I. C. Elektrochemiker, London. — Dr. M. Le Blanc, Professor an der Universität Leipzig. — Dr. R. Lorenz, Professor, Frankfurt a. M. — Dr. R. Lutton, Direktor von Solvay & Co., Brüssel. — Dr. H. Mennicke, Elektrometallurg, Mannheim. — A. Minet, Paris. — Dr. A. Miotati, Professor am Kgl. italienischen Gewerbe-Museum, Turin. — A. Moser, Dozent an der technischen Hochschule, Moskau. — Dr. B. Neumann, Professor an der Techn. Hochschule, Darmstadt. — Dr. K. Norden, Ingenieur, Berlin. — H. Nissen, Direktor bei der Aktien-Gesellschaft zu Stolberg und in Westfalen, Stolberg. — J. Nulbaum, Elektrochemiker, Wien. — Dr. W. Palmieri, Professor an der Technischen Hochschule, Stockholm. — Dr. F. Petors, Professor an der Königl. Bergakademie, Berlin. — Dr. W. Pfannhauser, Fabrikant, Leipzig. — R. Pitaval, Hütteningenieur, Paris. — Dr. P. Reihard, Elektrochemiker, Charlottenburg. — Dr. J. W. Richards, Professor an der Lehigh-University, Bethlehem, Pa. — Dr. Roloff, Elektrochemiker, Hagen. — Dr. Zug. M. Schlüter, Chemiker, Leipzig. — Titus Ulke, Elektrometallurg und Hütteningenieur, New York. — M. v. Usler, Dipl.-Hütteningenieur der Siemens & Halske-A.-G., Berlin.

und anderer Fachgenossen

herausgegeben

von

Viktor Engelhardt,

Oberingenieur und Chefchemiker der Siemens & Halske-A.-G., Berlin,
Direktor der Gesellschaft für Elektrostahlanlagen m. b. H., Berlin-Nonnendamm
Dozent an der Kgl. Technischen Hochschule, Breslau.

XLI. Band.

Halle a. S.

Verlag von Wilhelm Knapp

Die elektrolytische
decomposit
Alkalichloridzerlegung
stiff *metall cathode*
mit starren Metallkathoden

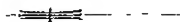
von

Dr. Jean Billiter

Privatdozent an der Universität Wien

I. Teil

Mit 189 Abbildungen im Text



Halle a. S.

Verlag von Wilhelm Knapp

1912

1112 .

660-297

660-297

No. 1112

Vorwort.

Anfangs der 80er Jahre wurde die technische Durchführbarkeit der elektrolytischen Alkalichloridzerlegung in Fachkreisen noch bezweifelt, die Versuche, die zu dieser Zeit bekannt wurden, lieferten keine Ergebnisse, welche dieser Ansicht widersprachen, aber wenige Jahre darauf änderte sich die Sachlage von Grund auf und am Ende der 80er Jahre wurde bereits die „Elektron-Aktiengesellschaft“ gegründet. Sie errichtete erst eine 400-pferdige Anlage in Griesheim, welche der industriellen Gewinnung von Chlorkalk und Ätzkali durch Elektrolyse von Alkalichloridlösungen diente und vergrößerte dieselbe, als sie zufriedenstellend arbeitete, auf ca. 2100 PS. Es folgte der Bau anderer entsprechender Anlagen, die schließlich insgesamt etwa 33 000 PS. verwendeten.

Auch von englischer Seite nahm man anfangs der 90er Jahre die Lösung dieser Frage in Angriff und auch hier wurden wichtige Verfahren ausgearbeitet, das Verfahren Le Sueurs und das Hargreaves-Bird-Verfahren.

Amerika blieb nun auch nicht zurück und beteiligte sich an dem Wettstreit und heute stehen wohl etwa 70 000 PS. im Dienste der elektrolytischen Alkalichloridzerlegung (davon entfallen ca. 6 000 PS auf Quecksilberverfahren).

Recht deutlich spiegelt sich das zunehmende Interesse der Industriellen für die Alkalichloridelektrolyse in der Zunahme der Patentanmeldungen wieder. So wurden im Jahre 1888 vier, 1889 zwei, 1890 acht, 1891 zwölf, 1892 siebzehn und 1893 sechsunddreißig Britische Patente auf diesen Gegenstand erteilt (dies mit Ausschluß der Patente, bei welchen Quecksilberkathoden verwendet werden). In den folgenden Jahren nimmt die Patentzahl wieder ab: 1894 neunzehn, 1895 acht usw. und erst in allerletzter Zeit macht sich wieder ein etwas gesteigertes Interesse bemerkbar.

Die rasche und bedeutende Ausbreitung dieses Zweiges der technischen Elektrochemie bekundet seine Wichtigkeit und so ist es nicht zu verwundern, daß sich erfinderische Geister aller Nationen an der Lösung der neu auftretenden Probleme und an der Ausgestaltung der Verfahren beteiligten. Die Zahl der Patente, die insgesamt auf derartige Vorschläge erteilt wurden, ist denn auch eine so große, daß eine Beschränkung notwendig erscheint, sollen diese Patente in einigermaßen übersichtlicher Form besprochen werden können. Da nun wohl alle wichtigeren Verfahren in einem der drei Länder: Deutschland, England und Vereinigte Staaten von Nordamerika zum Patente angemeldet worden sind, glaubte ich mich auf die Besprechung der Patente dieser drei Staaten beschränken zu dürfen.

Von vornherein wurden diejenigen Patente ausgeschieden, nach welchen flüssige Kathoden (also Quecksilberkathoden bei der Elektrolyse wäßriger Lösungen, Bleikathoden bei der Schmelzflusselektrolyse) verwendet werden, weil diese bereits in einer Monographie von Lucion erschöpfend behandelt worden sind. Die übrigen Patente — rund 450 an der Zahl — habe ich hier möglichst vollständig zusammengestellt.

Von der Ansicht ausgehend, daß eine solche Patentzusammensetzung für den Praktiker nur dann von Wert ist, wenn aus derselben ersichtlich gemacht wird, was eigentlich patentiert ist, habe ich von sämtlichen deutschen Patenten, welche Verfahren und Apparate betreffen, die Patentansprüche wörtlich zitiert. Und da sich das Interesse wohl besonders denjenigen Verfahren zuwendet, welche industriell verwertet worden sind, habe ich die Patente, welche letztere Verfahren betreffen, vollinhaltlich aufgenommen.

Um es auch denjenigen, welche diesem speziellen Zweige der Technik fernstehen, zu erleichtern, eine Ansicht über den Wert der einzelnen Vorschläge zu gewinnen, habe ich bei jedem Patent in einer Diskussion die prägnantesten Vor- und Nachteile der vorgebrachten Vorschläge mit knappen Worten zu beleuchten versucht. Außenstehende dürften daraus wohl auch einen Einblick gewinnen können, was technisch möglich und was technisch wichtig ist.

Die deutschen und die britischen Patente habe ich chronologisch in die Gruppen: Verfahren und Apparate, Diaphragmen, Elektroden (-konstruktionen, -materiale, -anschlüsse) geordnet. Die Patente der Vereinigten Staaten von Amerika sind alle in einer Gruppe in zeitlicher Aufeinanderfolge geordnet, doch habe ich es

dabei zweckmäßig gefunden, bei diesen Patenten insofern von der streng chronologischen Gruppierung abzusehen, als ich verschiedene Patente eines und desselben Autors auf das erste unmittelbar folgen ließ (ohne Rücksicht auf das Datum der Erteilung). Da sich in Deutschland oder England patentierte Verfahren hier wiederfinden, da ferner die Patenterteilung in den Vereinigten Staaten manchmal erst viele Jahre nach der Anmeldung erfolgt, erschien mir diese abweichende Anordnung der amerikanischen Patente geboten zu sein.

Damit die vorliegende Patentzusammenstellung auch als bequemes Nachschlagebuch benutzt werden kann, habe ich der Patentbesprechung ein Verzeichnis der Nummern der deutschen, britischen und amerikanischen Patente angeschlossen, die im Texte besprochen wurden, und ferner ein alphabetisches Namenverzeichnis.

Eine kurze theoretische Darlegung der Grundzüge jeder rationellen elektrolytischen Alkalichloridzerlegung wurde als Einleitung vorausgeschickt, um bei der Beschreibung und Besprechung der Patente als bekannt vorausgesetzt werden zu können.

Die genauere Beschreibung industrieller Anlagen, welche zur elektrolytischen Alkalichloridzerlegung mit festen Metallkathoden dienen, wird in einem II. Bande erfolgen, der noch in diesem Jahre erscheinen wird.

Wien im Januar 1912.

Dr. Jean Billiter.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Einleitung	v
I. Deutsche Reichspatente	14
Verfahren und Apparate	14
Diaphragmen	135
Elektrodenkonstruktionen	142
Elektrodenmateriale	144
II Britische Patente	148
Verfahren und Apparate	148
Diaphragmen	205
Elektrodenkonstruktionen	210
Elektrodenmateriale	214
Elektrodenanschlüsse	216
III Amerikanische Patente	218
Verfahren, Apparate, Diaphragmen usw.	218
Patent-Nummern-Verzeichnis	260
I. Deutsche Reichspatente	266
II. Britische Patente	268
III. Amerikanische Patente	273
Alphabetisches Autoren-Verzeichnis	276
Druckfehlerberichtigung	284

Einleitung.

Leitet man den elektrischen Strom durch die Lösung eines Alkalichlorides, so tritt Chlor an der Anode in Gasform und in gelöster Form als Hauptprodukt der Elektrolyse auf, während sich an der Kathode wahrscheinlich zunächst Alkalimetall resp. eine Legierung des Alkalimetalls mit dem Kathodenmetall bildet, die sich mit dem Lösungsmittel unter Wasserstoffentwicklung zu Ätznatron umsetzt.

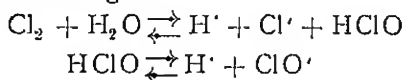
Neben Chlor entwickeln sich an Platinanoden größere oder geringere Anteile von Sauerstoff, an Kohlenanoden entsprechende Mengen von Kohlensäure (meist neben etwas Sauerstoff), um so größere, je verdünnter die Salzlösung ist, welche man der Elektrolyse unterwirft.

Tabelle 1.
(Nach Messungen von Foerster.)

Konzentration des Elektrolyten an KCl	Zur Sauerstoffentwicklung verwendete Prozente der Stromarbeit	Konzentration an freier Säure dicht unter der Anode
0,33 — 0,22 normal	6,3	0,01
0,48 — 0,13 „	3,15	0,005
0,98 — 0,02 „	1,20	0,0021
1,47 — 1,42 „	0,43	0,0014
1,96 — 1,92 „	0,20	0,0007
3,16 — 3,04 „	0,09	0,0001

Gleichzeitig erlangt die unmittelbare Anodenumgebung saure Reaktion und zwar ist diese um so stärker, je verdünntere Salzlösung man verwendet.

Nach den Gleichungen:



bildet sich in unmittelbarer Anodenumgebung eben etwas unterchlorige Säure, deren Anionen ClO^- unter Sauerstoffentwicklung anodisch entladen werden und es läßt sich nach den Prinzipien des

Massenwirkungsgesetzes aus diesen Reaktionsgleichungen voraussehen, daß die Hypochloritbildung, also auch die Sauerstoffentladung mit abnehmender Cl' -Konzentration zunehmen muß, daß sie bei saurer Reaktion (größere H' -Konzentration) des Anolyten geringer bleiben, durch Eintritt von OH' -Ionen (mit der eine starke Abnahme der H' -Konzentration verbunden ist) aber stark steigen muß.

Um die Elektrolyse mit guten Stromausbeuten durchführen zu können, muß man also vor allem darauf bedacht sein, das kathodisch gebildete Alkali von der Anode fernzuhalten. Dazu ist es in erster Linie erforderlich einer mechanischen Durchmischung des Anolyten mit dem Katholyten vorzubeugen, welche nur zu leicht durch die elektrolytisch entwickelten Gase herbeigeführt werden kann.

Man kann diesen Zweck erreichen, indem man z. B. den Anodenraum von dem Kathodenraum durch ein poröses Diaphragma abgrenzt, welches einen großen Diffusionswiderstand besitzt und die Flüssigkeitsströmungen in den einzelnen Elektrodenräumen lokalisiert. Natürlich wird man ein haltbares Diaphragma zu verwenden bestrebt sein, welches dem Strome trotz seines großen Diffusionswiderstandes möglichst guten Durchgang gewährt. Je feinporiger und gleichmäßiger die Diaphragmamasse ist, desto besser wird dieses Ziel erreicht. So war man denn in erster Linie bestrebt, Diaphragmen herzustellen, welche bei großer Feinporigkeit und Gleichmäßigkeit genügende Haltbarkeit besitzen. Die Lösung dieser Aufgabe war nicht leicht, aber sie gelang schließlich auf mehrere Arten. Damit war eine Möglichkeit gegeben, die Elektrolyse dauernd ohne allzugroße Stromverluste durchzuführen, wenn man sich auch noch damit begnügen mußte, ganz verdünnte Laugen zu gewinnen, denn die Sauerstoff- resp. die Kohlensäureentwicklung an der Anode und die prozentischen Stromverluste nahmen noch stark zu, wenn man die Laugenkonzentration im Katholyten ansteigen ließ. Folgende Versuchsreihe¹ illustriert dies

Tabelle 2.

Zeit	Mittlere Stromausbeute in diesem Zeitabschnitt	g-Äquivalente in 100 cm	
		KCl	KOH
0 — 2 Stunden	88,06	0,8382	0,0418
2 — 4 „	69,30	0,2221	0,0751
4 — 6 „	66,50	0,2096	0,1071
6 — 8 „	58,02	0,2066	0,1331

¹) Z. f. anorgan. Chem. XXIII, 193.

Nun kann man freilich etwas bessere Resultate erzielen, als diese Tabelle aufweist, man wird sich aber bei solcher Arbeitsweise immer damit begnügen müssen, 1-, höchstens 1,4-normale Laugen kathodisch zu gewinnen, wenn man mehr wie 75% Stromausbeute erzielen will.

Die Ursache dieser Stromverluste ist darin zu erblicken, daß das Kathodenprodukt sich an der Stromleitung beteiligt. Es werden nämlich an der Kathode entstandene OH' -Ionen in den Anodenraum elektrisch überführt, dabei geht Kathodenprodukt verloren und die anodische Sauerstoffentwicklung resp. die Kohlensäurebildung und der Anodenaufbrauch wird befördert.

Diese Stromverluste können verringert werden:

1. wenn man dafür sorgt, daß die Chloridkonzentration stets eine hohe bleibt;
2. wenn man die Elektrolyse bei höherer Temperatur vornimmt;
3. wenn man das Andringen der OH' -Ionen an die Anode durch eine entgegengerichtete Flüssigkeitsströmung erschwert;
4. die Alkalikonzentration nicht zu hoch steigen läßt;
5. das Kathodenprodukt möglichst schnell und möglichst vollständig aus dem Bereiche der Stromlinien entfernt,
6. wenn man an der Kathode Alkali-Amalgam herstellt und dieses erst außerhalb der Zelle durch Wechselwirkung mit Wasser in Ätzalkali umsetzt,
7. durch Verwendung eines Diaphragmas, welches den OH' -Ionen keinen Durchtritt gewährt.

ad 1. Die elektrische Stromleitung besteht darin, daß elektrische Massen durch den Querschnitt der Strombahn treten. Die Stromintensität wird durch die Größe der elektrischen Massen dargestellt, welche in der Zeiteinheit durch den Einheitsquerschnitt fließen. Bei der elektrolytischen Stromleitung sind es die mit elektrischer Masse behafteten Ionen, welche dem Potentialabfalle folgend durch den Flüssigkeitsquerschnitt bewegt werden, alle Anionen zur Anode, alle Kationen zur Kathode. Die Beweglichkeit (Wanderungsgeschwindigkeit) der einzelnen Ionen ist verschieden groß, sie steigt mit steigender Temperatur, der Temperaturkoeffizient dieser Steigerung ist aber für verschiedene Ionen verschieden groß. Die Geschwindigkeit aller Ionen ist *cet. par.* aber der Größe des Potentialabfalles im Elektrolyten direkt proportional.

Es ist evident, daß die Zahl der (einwertigen) Ionen, welche in der Zeiteinheit durch den Einheitsquerschnitt wandern, bei kon-

stanter Stromdichte (Stromstärke pro Einheitsquerschnitt der Strombahn) immer dieselbe bleibt, wie groß auch die Zahl der Ionen sein möge, daß aber die Geschwindigkeit, mit welcher die einzelnen Ionen sich bewegen, um so geringer, der Potentialabfall pro Längeneinheit des Stromweges um so kleiner bleibt, je größer die Ionenzahl *cet. par.* ist.

Die Erhöhung der Chloridkonzentration hat also zur Folge:

a) den Potentialabfall (also auch den Spannungsverbrauch) und die Geschwindigkeit der Ionen bei gleicher Stromdichte zu verringern;

b) den Anteil, welchen die OH' -Ionen an der Stromleitung nehmen, prozentisch herabzusetzen.

Da nämlich alle Ionen der elektrizitätstreibenden Kraft folgen, ist der Anteil, den die einzelnen Ionen an der Stromleitung nehmen, proportional ihrer Zahl (Konzentration *c*) und ihrer Beweglichkeit (die Beweglichkeit *v* des OH' -Ions ist bei Zimmertemperatur etwa dreimal so groß wie die des Cl' -Ions). Das Verhältnis, in welchem die einzelnen Anionen 1, 2 usw. zur Anode vorschreiten, entspricht also den Verhältnissen: $c_1 v_1 : c_2 v_2$ usw.;

c) die ClO' -Bildung durch die zwei erwähnten Umstände in der Anodenumgebung zu erschweren.

Die Aufrechterhaltung hoher Chloridkonzentrationen (wenigstens in weiterer Anodenumgebung) bildet darum aus mehreren Gründen eine außerordentlich wichtige Bedingung für den Erfolg der Elektrolyse.

ad 2. Wie eingangs erwähnt, wird die Ionenbeweglichkeit (also auch die Leitfähigkeit) durch Temperatursteigerung erhöht, hierdurch wird abermals der Spannungsverbrauch verringert. Da aber die Beweglichkeit der Cl' -Ionen bei steigender Temperatur schneller zunimmt wie diejenige der OH' -Ionen, wird auch der Anteil, den letztere an der Stromleitung nehmen, abermals verringert. Zudem wächst die Löslichkeit der Alkalichloride (besonders von KCl) mit steigender Temperatur an, so daß man auch das Konzentrationsverhältnis der Cl' - zu dem der OH' -Ionen günstiger gestalten kann wie bei Zimmertemperatur.

ad 3. Unter dem Potentialgradienten von 0,1 Volt pro Zentimeter erlangen die Chlorionen bei Zimmertemperatur eine Geschwindigkeit von 0,00067 mm, die OH' -Ionen eine solche von 0,0018 mm pro Sekunde. Pro Stunde legen die Chlorionen also einen Weg von 2,412, die OH' -Ionen einen solchen von 6,48 mm zurück.

Durch konzentrierte Kochsalzlösung fließt bei diesem Potentialgradienten (Zimmertemperatur) ein Strom von rund 2 Ampère pro 1 qdm Lösungsquerschnitt. Ein solcher Strom kann in der Stunde 3 g NaOH abscheiden, welche aus ca. 4,4 g NaCl entstehen. Geht man von 27 volumproz. Kochsalzlösung aus, so ist die erforderliche Salzmenge in rund 16,3 ccm der Lösung enthalten. Um das elektrolytisch zerlegte Salz nachzuliefern, müssen also mindestens 16,3 ccm Salzlösung pro Stunde durch 1 qdm Querschnitt fließen, die Strömungsgeschwindigkeit beträgt somit 1,6 mm pro Stunde, sie ist also viel kleiner als die Geschwindigkeit der OH⁻-Ionen (6,48 mm).

Man sieht also, daß es zwar nicht möglich ist, gute Stromausbeuten bei völliger Erschöpfung der Salzlösung zu erzielen, wenn man auch die letztere den OH⁻-Ionen entgegenführt, daß es aber möglich sein muß, die Stromverluste theoretisch auf 0 herabzudrücken, wenn man die Lösung den OH⁻-Ionen entgegen mit einer Geschwindigkeit von mindestens 6,48 mm pro Stunde führt, unter den herangezogenen Versuchsbedingungen also rund das vierfache Volum der zur bloßen Nachsättigung erforderlichen Minimalmenge 27proz. Kochsalzlösung durch den Querschnitt von 1 qdm fließen läßt und also rund 4,6proz. Ätznatronlösung neben ca. 20,3 % unzersetzten Chlorids zu gewinnen sucht.¹

Nun schiebt die nachrückende Lösung die Lauge freilich auf keinen Fall ganz glatt vor sich her, sie vermischt sich immer etwas mit ihr. Die praktisch erzielbaren Stromausbeuten stehen deshalb hinter diesem Grenzwerte etwas zurück, sie nähern sich ihnen um so mehr, je ruhiger die Flüssigkeiten sich verdrängen, je vollständiger Schlieren- und Wirbelbildungen ausgeschlossen werden, je kürzer auch die Berührung der Schichten währt usw. Die erzielten Resultate werden also durch die größere oder geringere Zweckmäßigkeit der Anordnung beeinflusst, die mechanische Vermengung kann durch ein Diaphragma verhindert werden, doch ist die Anwendung eines solchen bei horizontaler Anordnung über-

1) Dadurch, daß man salzärmere Lösungen zur Speisung verwendet, kann man das Konzentrationsverhältnis von NaOH zu NaCl in der Kathodenlösung (bei gleicher Ausbeute) nicht verbessern (wie das wohl von mehreren Erfindern vermutet wurde), denn mit dem Salzgehalt der Lösung sinkt auch ihre Leitfähigkeit. Bei gleichem Potentialgradienten erzielt man kleinere Stromdichten, also niedrigere Alkalikonzentrationen, und die Arbeitsbedingungen sind nach Seite 4 in verdünnten Lösungen ungünstiger.

In obiger roher Überschlagsrechnung sind die Änderungen der Chloridkonzentrationen, die infolge der Verarmung des Anolyten, der Überführung und der Verdampfung auftreten, unberücksichtigt geblieben.

flüssig. Das Alkali wird um so leichter von der Anode ferngehalten, je größer der Weg ist, den die Ionen von der Kathode bis zur Anode zurücklegen, der Spannungsbedarf steigt aber *cet. par.* mit der Länge dieses Weges.

Im übrigen werden die Arbeitsverhältnisse, wie früher gezeigt wurde, günstiger, wenn man hohe Chloridkonzentrationen und erhöhte Temperatur herstellt.

Der Anolyt führt etwas gelöstes Chlor und unterchlorige Säure mit sich, in Wechselwirkung mit dem kathodischen Alkali bildet sich Hypochlorit, das an der Kathode reduziert wird. Kohn und O'Brien¹ bestimmten den Löslichkeitskoeffizienten des Chlors in gesättigter Kochsalzlösung bei verschiedener Temperatur und fanden:

Tabelle 3.

Temperatur	Löslichkeitskoeffizient (reduziert auf 6° und 760 mm)
14,5°	0,3607
29°	0,3125
60°	0,1332
82°	0,0586

Die Löslichkeit nimmt, wie dies bei Gasen die Regel ist, mit steigender Temperatur schnell ab, die Löslichkeit in gesättigter Kochsalzlösung ist etwa sechsmal kleiner wie in Wasser und so nieder, daß die Stromarbeit, welche auf Reduktion verwendet wird, prozentisch, zumal bei erhöhter Temperatur, äußerst gering bleibt.

Die Führung des Elektrolyten im Gegenstrom zu den OH⁻-Ionen vom Anodenraum in den Kathodenraum, bildet denn auch bei der Chloridelektrolyse mit festen Metallkathoden eine äußerst wichtige Arbeitsbedingung, welche von allen moderneren Verfahren beobachtet wird und die die Gewinnung konzentrierterer Ätzalkalilösungen mit hohen Stromausbeuten ermöglicht.

ad 4. Es wurde bereits angeführt, daß der Anteil, welchen die einzelnen Ionenarten an der Stromleitung nehmen, ihrer Konzentration *cet. par.* proportional ist, es ist somit evident, daß die Stromausbeute, mit steigender Alkalikonzentration im Kathodenraum, abnimmt. Würde man sich damit begnügen, äußerst verdünnte Laugen zu gewinnen, so wäre es unschwer, die Chloralkali-elektrolyse mit guter Stromausbeute durchzuführen; die Eindampfkosten der verdünnten Laugen waren aber sehr hohe, deshalb

1) Journ. of the Amer. Chem. Soc. 1899.

7
muß man aus wirtschaftlichen Gründen die Gewinnung konzentrierterer Laugen anstreben. Die Höhe der mit guter Stromausbeute erzielbaren Alkalikonzentration ist nach Vorstehendem von den Arbeitsbedingungen, der Zellenkonstruktion usw. abhängig. Läßt man die Lösung während der Elektrolyse nicht zirkulieren, so fällt die Ausbeute selbst unter sonst günstigen Bedingungen (hohe Chloridkonzentration, hohe Temperatur, feinporiges Diaphragma) unter 80 %, wenn die Konzentration der Ätzalkalis in der Kathodenlauge höher wie 1,2—1,4-normal steigt (vgl. Tab. 2 Seite 2).

ad 5. Die bei gleicher Stromausbeute erzielbare Alkalikonzentration kann erhöht werden, wenn man das Kathodenprodukt schnell aus dem Bereiche der Stromlinien entfernt. Wäre es möglich, das Ätzalkali im Momente seiner Bildung quantitativ zu entfernen, so könnte die Elektrolyse ohne weiteres mit quantitativer Stromausbeute durchgeführt werden, gelingt es aber auch nur einen Teil davon aus dem Stromkreise zu entfernen, so wird die bei gleicher Stromausbeute erzielbare Laugenkonzentration entsprechend gesteigert.

Auch diese Arbeitsbedingung wird in verschiedenen Anordnungen mit gutem Erfolge eingehalten

ad 6. Alkahamalgam wird bei der Elektrolyse mit flüssigen Kathodenmetallen als Zwischenprodukt gebildet. Als Kathode dient Quecksilber in wässriger Lösung, geschmolzenes Blei bei der Schmelzflußelektrolyse. Die betreffenden Verfahren fallen aber nicht in den Rahmen dieser Monographie, sie sind bereits im Band XXIII der Monographien behandelt worden

ad 7. Die technische Lösung des äußerst verlockenden Problems, ein solches Diaphragma von auswählender Durchlässigkeit herzustellen, ist leider bisher nicht gelungen

Elektrodenmateriale.

Als Anoden kamen lange Zeit hindurch nur Platin und Kohle bzw. Graphit in Betracht, seit einigen Jahren werden aber auch widerstandsfähige Elektroden aus geschmolzenem Eisenoxyd hergestellt.

Die Widerstandsfähigkeit der Platin-Elektroden wird durch Iridiumzusatz erhöht (ca. 10 %), Ruthenium ist möglichst zu entfernen, da es die Legierung brüchig macht.

Die Haltbarkeit, welche verschiedene Elektrodenkohlsorten als Anoden bei der Alkalichloridelektrolyse aufweisen, wird durch nachstehende Meßreihe (s. Tab. 4) illustriert.

Die Haltbarkeit der Kohlen läßt sich durch kein äußeres Kennzeichen feststellen, die höchste Haltbarkeit besitzt der künstliche Graphit Achesons.

Die Haltbarkeit der Eisenoxydelektroden soll eine vorzügliche sein, ihre Lebensdauer soll mehrere Jahre erreichen.

Tabelle 4.

Die Elektrolyse wurde in 250 ccm einer Lösung von 50 g NaCl und 0,5 g K_2CrO_4 durchgeführt. Die Anoden hatten $7 \times 4,5$ cm Fläche und wurden zwischen zwei gleich großen Kathoden angeordnet, die Stromstärke betrug 2,1 Ampère, die Stromdichte also rund 3333 Ampère pro qm.

Kohlensorte	Poren- volumen in %	Aschen- gehalt	% Anteile anodischer Arbeit zur Zerstörung der Kohle	Gewichtsverlust nach Durch- sendung von 370 Amperestunden bei 60°	
				durch Oxydation	durch Abfall
1. Acheson-Graphit . .	22,9	0,8	7,5	—	
2. Graphit von Le Car- bone-Paris	23,2	3,0	16	—	
3. Retortenkohle, sehr dicht, von blättrigem Gefüge	11,2	0,4	12	7,3	3,7
4. Retortenkohle, dicht, feinkörnig	12,6	2,3	24	10,4	3,4
5. Künstliche Kohle von Haas-Oettel, weich und dicht	22,2	1,8	20	—	—
6. Kronen-Kohle von Conradty, sehr fein- körnig, hart	21,1	2,3	27	13,0	10,6
sehr hart	—	6,1	31	—	—
7. Kohle von Dr. Lessing, sehr hart	22,5	1,1	37	16,0	5,0
weich und leicht zu bearbeiten	27,8	4,2	41	16,1	32,5

Die Haltbarkeit der Platinelektroden ist von Haber und Grünberg¹, ferner von Denso², untersucht worden. Platinelektroden mit ca. 10% Iridiumgehalt haben sich als sehr widerstandsfähig erwiesen.

1) Z. f. anorgan. Chem. XVI, 16, 221, 344, 346 (1898)

2) Z. f. Elektrochem. VIII, 149 (1902).

Elektrolytische Sauerstoffentwicklung an Platin- und Eisen-oxydelektroden wirkt auf das Elektrodenmaterial nicht ein, sie ist nur ein Zeichen für anodischen Stromverlust. Kohlenanoden werden vom elektrolytischen Sauerstoff unter Kohlensäurebildung (sie erfolgt nur in der Wärme nahezu quantitativ) verzehrt.

1 Volumen CO_2 entsteht aus 1 Volumen O_2 : Letzteres verbraucht bei seiner Abscheidung dieselbe Strommenge, wie die Entwicklung von 2 Volumen Cl_2 . Die zur Sauerstoff- und Kohlensäurebildung unnütz aufgewandte prozentische Stromarbeit, also der prozentische anodische Stromverlust V beträgt demnach, wenn sich das (luftfreie) Anodengas aus $x\%$ Cl_2 , $y\%$ CO_2 und $z\%$ O_2 zusammensetzt (CO kommt nur in Spuren vor und kann vernachlässigt werden):

$$V = \frac{100 \cdot 2(y + z)}{x + 2(y + z)}$$

die prozentische anodische Stromausbeute Q beträgt demnach:

$$Q = 100 - V = 100 \left[1 - \frac{2(y + z)}{x + 2(y + z)} \right]$$

Die Analyse des Anodengases gibt also Zahlen an die Hand, welche zur annähernden Berechnung der anodischen Stromausbeute (unter Vernachlässigung der in Lösung fortgeführten Mengen Chlor und CO_2) dienen können. Die Berechnung wird aber ganz ungenau, wenn die Anodenlösung stark alkalisch reagiert

Immerhin gibt die Analyse des Anodengases, trotz ihrer Ungenauigkeit, ein Mittel an die Hand, sich rasch über die ungefähre Höhe der Stromausbeute zu orientieren, um den Gang des Betriebes zu kontrollieren.

Auf Grund von Untersuchungen, die in meinem Laboratorium ausgeführt wurden, bestimmt man den CO_2 -Gehalt im Chlor am besten derart, daß man eine Bürette von 50 ccm Inhalt, die oben und unten mit Dreiweghähnen versehen ist, bei Atmosphärendruck mit dem zu prüfenden Gase füllt und in diesem Gase erst das Chlor durch 1,5 ccm nahezu gesättigter Jodkaliumlösung absorbiert. Durch Öffnen des unteren Hahnes läßt man nach erfolgter Absorption Quecksilber in die Bürette eintreten und bestimmt die Prozente Chlor. Im Gasreste absorbiert man dann CO_2 durch konzentrierte Atznatronlösung und bestimmt im noch verbleibenden Gase O_2 durch Verbrennung mit Wasserstoff oder durch Absorption über Pyrogallussäurelösung. (Aus der Menge etwa verbleibenden Stickstoffes erfährt man die Menge beigemengter Luft.)¹

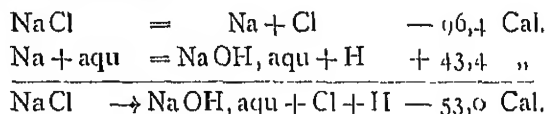
1) Für genaue Bestimmungen kann man noch eine Korrektur wegen der Löslichkeit von CO_2 in der KJ-Lösung anbringen.

Der CO_2 -Gehalt des Anodengases steigt cet. par. mit zunehmender Temperatur und mit sinkender anodischer Stromdichte.

Technische Zersetzungsspannung und Spannungsverbrauch.

Verwendet man Kohle als Anoden-, Eisen als Kathodenmaterial, so berechnet sich die Zersetzungsspannung des Chlorids in gesättigter Kochsalzlösung aus den Einzelpotentialen (Chlorgas-elektrode in Chloridlösung, Wasserstoffelektrode in alkalischer Lösung) unter der Annahme, daß die Kathode von 1-normaler Alkalilösung bespült wird: $1,28 + 0,82 = 2,10$ Volt. Rechnet man noch rund 0,2 Volt für die Überspannung an der Kathode hinzu, so ergibt sich 2,3 Volt als Zersetzungsspannung.

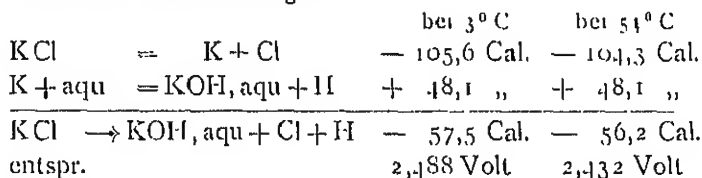
Nach der (unexakten) Thomsonschen Regel berechnet sich aus den Wärmetönungen:



die Zersetzungsspannung für Kochsalz

$$e = \frac{53}{2311} = 2,293 \text{ Volt}$$

resp. aus den Wärmetönungen:



der Zersetzungsspannung für KCl.

An Kohlenelektroden entwickelt sich Chlor ohne Überspannung, an Platinelektroden steigt die Stromintensität bei Überschreitung der Zersetzungsspannung im ersten Momente schnell, dann langsamer und bei höheren Potentialen abermals etwas schneller, der Widerstand der Elektrode spielt bei Verwendung zu dünner Draht-netzanoden eine gewisse Rolle. Die Überspannung sowohl, wie der Widerstand in der Elektrode sind aber bei Eisenoxydelektroden am größten. Die nebenstehende Fig. 1 läßt dies deutlich erkennen.

Die Zersetzungsspannung sinkt ein wenig bei steigender Temperatur, ihre Erniedrigung ist zum guten Teile auch durch die bei

steigender Temperatur abnehmende Überspannung am Eisen (resp. auch an Anoden aus Platin oder Eisenoxyd) bedingt.

Wegen zunehmender Leitfähigkeit der Lösung fällt die Spannung bei gleichbleibender Stromdichte aber rapid mit steigender Temperatur.

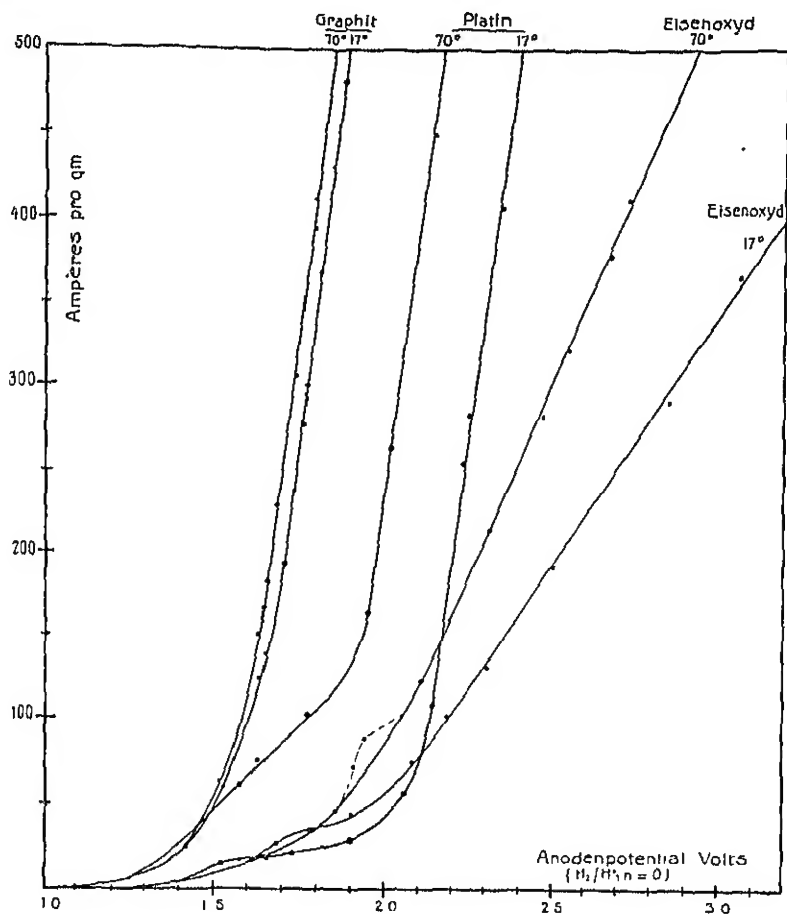


Fig. 1

Diese Änderung läßt sich auch bei Verwendung poröser Diaphragmen ziemlich genau nach der einfachen Formel

$$(E_t - e_t) \cdot (E_{11} - e_{11}) = K_{11} : K_t$$

berechnen. Hierin bedeuten E_t und E_{11} die Badspannungen bei den Temperaturen t und t_1 ; e_t und e_{11} die Zersetzungsspannungen, K_t , K_{11} die Leitfähigkeit bei t und t_1 Grad

Im Temperaturintervall von 0 bis 40 Grad kann das Leitvermögen nach Kohlrausch durch die Gleichung:

$$K_t = K_0(1 + ct + c_1 t^2)$$

dargestellt werden, die Konstanten sind:

Tabelle 5.

NaCl Konz.	K	c	c_1
20	0,1255	0,0293	0,000101
24	0,1320	0,0314	0,000104
KCl			
20	0,1898	0,0222	0,000033

Im Temperaturintervall von 60—80 Grad sind die Konstanten nach meinen Messungen:

NaCl Konz. in ‰	K	c	c_1
20	0,1255	0,0298	0,000100
KCl Konz. in ‰			
* 30	0,2770	0,0203	0,000019

Es berechnen sich sonach für 20proz. Kochsalzlösung die Leitfähigkeiten:

Tabelle 6.

Temperatur	Leitfähigkeit (in reziproken Ohms)
0°	0,1255
12°	0,1714
15°	0,1835
30°	0,2472
45°	0,3166
70°	0,3576
85°	0,4256
und für 30proz. KCl-Lösung	
33°	0,500
71°	0,7471

Der Spannungsverbrauch einer Zelle ist eine Funktion der Länge und des Querschnittes der Strombahn. Bei konstantem Querschnitt beträgt die Spannungsdifferenz pro 10 mm Strombahn:

Tabelle 7.

	Stromdichte Ampere pro qm	Temperatur	Spannungsdifferenz Volt
1. NaCl	500	85°	0,088
	400	"	0,071
	500	70°	0,106
	400	"	0,084
2. KCl	500	71°	0,067
	400	"	0,054
	500	85°	0,062
	400	"	0,0496

In guten Diaphragmen wird der Querschnitt der Strombahnen ca. 10 bis höchstens 20 mal verengt. Der Spannungsabfall im Diaphragma ist der Größe dieser Verengung proportional (wenn die Porosität eine gleichmäßige ist).

I. Deutsche Reichspatente

(nach Nummern geordnet).

1. D. R. P. Nr. 10039. **Th. Wastchuk** und **N. Glouchoff** in Moskau.
Verfahren zur Darstellung der kaustischen Alkalien auf elektrolytischem Wege. — Patentierte im Deutschen Reiche vom 2. Dezember 1879 ab.

Patentanspruch: Ein Verfahren zur Darstellung von Ätznatron und anderen Alkalien, sowie der korrespondierenden Salze auf elektrolytischem Wege, insbesondere bei diesem Verfahren die Vorrichtung zum Ausscheiden der die Polarisation der Elektroden begünstigenden Gase und zur Ausnutzung der letzteren in Gasbatterien, wesentlich wie beschrieben.

Beschreibung: Eine mit Kochsalzlösung beschickte Zelle wird durch ein vertikales Diaphragma in zwei Räume geteilt. In dem einen wird die Anode (aus Platin oder Kohle), in dem andern die Kathode (Eisen) angeordnet. Bei Stromdurchgang wird sauerstoffhaltiges Chlor (neben etwas Salzsäure) an der Anode, Ätzkalk neben Wasserstoff an der Kathode gebildet. Das Kathodenprodukt wird durch frische Speiselösung, die von unten zufließt, verdrängt, dabei gleichen sich Verarmungen an Salz (und Polarisation) aus. Das Kathodenprodukt wird getrennt aufgefangen, die anodisch gebildete Salzsäure soll mit Wasser absorbiert werden (!). Die anodisch und kathodisch gebildeten Gase (sauerstoffhaltiges Chlor bzw. Wasserstoff) werden getrennt aufgefangen und sollen zur Zusammensetzung einer Gasbatterie (Chlorknallgas bzw. Knallgaskette) dienen, welche Strom für eine Elektrolyse zweiter Ordnung liefert.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Der Gedanke, Anoden- und Kathodengas zur Speisung einer Gaskette zu verwenden, ist prinzipiell richtig, technisch aber undurchführbar, der innere Widerstand und der Herstellungspreis von Gasketten ist zu hoch, Gaselektroden sind wegen ihrer Eigenschaft, sich sofort zu polarisieren, für eine nutzbare Stromerzeugung ungeeignet. Bei der Stromerzeugung würde (billige) Salzsäure aus (teurerem) Chlor gebildet werden usw., eine solche Stromerzeugung wäre deshalb unrentabel.

2. D. R. P. Nr. 16126. Ausgegeben den 12. November 1881. **Leonhard Wollheim** in Wien. Verfahren zur Gewinnung von reinen Ätzalkalien mittels Elektrolyse. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 13. April 1881 ab.

Patentanspruch: Das beschriebene Verfahren, mittels Elektrolyse ein reines Ätzalkali aus einer entsprechenden Salzlösung oder einem Gemenge solcher Salzlösungen unmittelbar zu gewinnen unter Benutzung einer Ätzalkalilösung am negativen Pol, welche mit der zu erzeugenden identisch ist.

Beschreibung: Die Zellenkonstruktion weist nichts Bemerkenswerthes auf, Anoden- und Kathodenraum besitzen je einen Zu- und Abfluß und werden durch ein Diaphragma getrennt, der Kathodenraum wird von Haus aus mit Ätzalkali beschickt. Elektrolysiert man Carnallit, so soll „bei nicht zu starkem Strom“ nur Kali in den Kathodenraum überführt werden.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Das eigentliche Problem, die Trennung der Produkte durchzuführen und ein geeignetes Diaphragma herzustellen, wird nicht angeschnitten. Daß, bei abgestufter Spannung, nur die elektropositivsten Bestandteile zur Kathode überführt werden, ist unrichtig. Alle Kationen wandern gegen die Kathode, bei abgestuftem Kathodenpotential gelangen daselbst erst die edleren (elektronegativeren), dann, bei steigender Spannung, die unedleren (elektropositiveren) Ionen zur Entladung und Abscheidung. Die Mg-Ionen können freilich vom Kathodenraum ferngehalten werden, weil sie sich als unlösliches Hydrat im Diaphragma oder in dessen Nahe abscheiden.

- 3 D. R. P. Nr. 30222. Ausgegeben den 10. Jan. 1885. **Dr. C. Hoepfner** in Berlin. Neuerungen in der Elektrolyse von Halogen-salzen der Leicht- und Schwermetalle. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 8. April 1884 ab.

Patentansprüche: 1. Bei der elektrolitischen Behandlung von Chloriden der Leicht- und Schwermetalle bzw. anderen Halogen-salzen derselben die Anwendung depolarisierender Substanzen in fester oder flüssiger Form an der Kathode, um die Bildung freien Wasserstoffes zu verhindern.

2. Bei der elektrolitischen Behandlung von Halogensalzen die Verwendung depolarisierender Substanzen an der Kathode in Verbindung mit einer Zirkulation des Elektrolytes an der Anode.

I. Deutsche Reichspatente

(nach Nummern geordnet).

1. D. R. P. Nr. 10039. **Th. Wastchuk** und **N. Glouchoff** in Moskau.
Verfahren zur Darstellung der kaustischen Alkalien auf elektrolytischem Wege. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 2. Dezember 1879 ab.

Patentanspruch: Ein Verfahren zur Darstellung von Ätznatron und anderen Alkalien, sowie der korrespondierenden Salze auf elektrolytischem Wege, insbesondere bei diesem Verfahren die Vorrichtung zum Ausscheiden der die Polarisation der Elektroden begünstigenden Gase und zur Ausnutzung der letzteren in Gasbatterien, wesentlich wie beschrieben.

Beschreibung: Eine mit Kochsalzlösung beschickte Zelle wird durch ein vertikales Diaphragma in zwei Räume geteilt. In dem einen wird die Anode (aus Platin oder Kohle), in dem andern die Kathode (Eisen) angeordnet. Bei Stromdurchgang wird sauerstoffhaltiges Chlor (neben etwas Salzsäure) an der Anode, Ätzalkali neben Wasserstoff an der Kathode gebildet. Das Kathodenprodukt wird durch frische Speiselösung, die von unten zufließt, verdrängt, dabei gleichen sich Verarmungen an Salz (und Polarisation) aus. Das Kathodenprodukt wird getrennt aufgefangen, die anodisch gebildete Salzsäure soll mit Wasser absorbiert werden (!). Die anodisch und kathodisch gebildeten Gase (sauerstoffhaltiges Chlor bzw. Wasserstoff) werden getrennt aufgefangen und sollen zur Zusammensetzung einer Gasbatterie (Chlorknallgas bzw. Knallgaskette) dienen, welche Strom für eine Elektrolyse zweiter Ordnung liefert.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Der Gedanke, Anoden- und Kathodengas zur Speisung einer Gaskette zu verwenden, ist prinzipiell richtig, technisch aber undurchführbar, der innere Widerstand und der Herstellungspreis von Gasketten ist zu hoch, Gaselektroden sind wegen ihrer Eigenschaft, sich sofort zu polarisieren, für eine nutzbare Stromerzeugung ungeeignet. Bei der Stromerzeugung würde (billige) Salzsäure aus (teuerem) Chlor gebildet werden usw., eine solche Stromerzeugung wäre deshalb unrentabel.

2. D. R. P. Nr. 16126. Ausgegeben den 12. November 1881. **Leonhard Wollheim** in Wien. Verfahren zur Gewinnung von reinen Ätzalkalien mittels Elektrolyse. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 13. April 1881 ab.

Patentanspruch: Das beschriebene Verfahren, mittels Elektrolyse ein reines Ätzalkali aus einer entsprechenden Salzlösung oder einem Gemenge solcher Salzlösungen unmittelbar zu gewinnen unter Benutzung einer Ätzalkalilösung am negativen Pol, welche mit der zu erzeugenden identisch ist.

Beschreibung: Die Zellenkonstruktion weist nichts Bemerkenswerthes auf, Anoden- und Kathodenraum besitzen je einen Zu- und Abfluß und werden durch ein Diaphragma getrennt, der Kathodenraum wird von Haus aus mit Ätzalkali beschickt. Elektrolysiert man Carnallit, so soll „bei nicht zu starkem Strom“ nur Kali in den Kathodenraum überführt werden.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Das eigentliche Problem, die Trennung der Produkte durchzuführen und ein geeignetes Diaphragma herzustellen, wird nicht angeschnitten. Daß, bei abgestufter Spannung, nur die elektropositivsten Bestandteile zur Kathode überführt werden, ist unrichtig. Alle Kationen wandern gegen die Kathode, bei abgestuftem Kathodenpotential gelangen daselbst erst die edleren (elektronegativeren), dann, bei steigender Spannung, die unedleren (elektropositiveren) Ionen zur Entladung und Abscheidung. Die Mg-Ionen können freilich vom Kathodenraum feingehalten werden, weil sie sich als unlösliches Hydrat im Diaphragma oder in dessen Nahe abscheiden.

3. D. R. P. Nr. 30222. Ausgegeben den 10. Jan. 1885. **Dr. C. Hoepfner** in Berlin. Neuerungen in der Elektrolyse von Halogensalzen der Leicht- und Schwermetalle. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 8. April 1884 ab.

Patentansprüche: 1. Bei der elektrolytischen Behandlung von Chloriden der Leicht- und Schwermetalle bzw. anderen Halogensalzen derselben die Anwendung depolarisierender Substanzen in fester oder flüssiger Form an der Kathode, um die Bildung freien Wasserstoffes zu verhindern.

2. Bei der elektrolytischen Behandlung von Halogensalzen die Verwendung depolarisierender Substanzen an der Kathode in Verbindung mit einer Zirkulation des Elektrolytes an der Anode.

3. Das Verfahren der direkten Gewinnung der Halogene und von Verbindungen derselben, besonders Chlor, chlorhaltiger Flüssigkeiten, Perchloriden, wie Eisenchlorid, Chlorsauerstoffsalzen und organischen Chloriden durch Elektrolyse von Kochsalz und anderen Halogensalzen unter Anwendung depolarisierender Substanzen an der Kathode und eventuell Zirkulation des Elektrolytes der Anode.

4. Anwendung der elektrolytischen Halogendarstellung zur Extraktion von edlen Metallen und Halbmetallen unter Benutzung einer die Polarisation verringereuden Zirkulation des Elektrolytes an der Anode.

5. Das Verfahren der direkten Gewinnung von Oxydhydraten und Sulfhydraten und deren Salzen durch Elektrolyse von Kochsalz und anderen Halogensalzen unter Verwendung depolarisierender Substanzen an der Kathode.

Beschreibung: Die Elektroden werden vorzugsweise in verschiedener Höhe angeordnet, bei der Chloridelektrolyse die Anode oberhalb der Kathode in einem umgekehrten Trichter oder einer Glocke, die unten durcheinander durch zwei Membranen abgeschlossen wird. Die Lösungen zirkulieren getrennt, der Zwischenraum zwischen den zwei Membranen wird häufig mit frischer Lösung beschickt.

Die kathodische Polarisation soll durch feste oder flüssige Depolarisatoren (Bleisuperoxyd, Mennige, Oxyde des Eisens oder Mangans usw.) beseitigt werden.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Bei völliger Depolarisation würde an der Kathode kein Gas entwickelt werden, es wäre deshalb überflüssig, die Anodenglocke durch ein Diaphragma abzuschließen. Anolyt und Katholyt würden sich ruhig übereinanderschichten (der Zufluß hätte allerdings dann richtigerweise von oben zu erfolgen). Ein solches Verfahren hätte aber nur dann auf Erfolg zu rechnen, wenn der Depolarisator leicht kontinuierlich zugeführt, der verbrauchte (reduzierte) Depolarisator leicht abgeführt und regeneriert (oxydiert) werden könnte (was hier offenbar nicht der Fall war) und sich ohne weiteres vom Kathodenprodukt trennen ließe.

Ein solches Verfahren würde große Vorteile aufweisen, man würde die Kathodenspannung durch den Depolarisator herabsetzen und könnte die Elektroden übereinander anordnen, ohne sie durch ein Diaphragma zu trennen. Leider hat es sich bisher als undurchführbar erwiesen.

4. D. R. P. Nr. 39554. Ausgegeben den 6. Mai 1887. **Dr. M. Sprenger** in Berlin. Neuerungen in der elektrolytischen Zersetzung von Verbindungen des Chlors, Broms oder Jods mit Leicht- oder Schwermetallen. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 7. Juli 1886 ab.

Patentanspruch: Die elektrolytische Zersetzung von gelösten oder flüssigen Verbindungen des Chlors, Broms, Jods mit Metallen in geschlossenen Gefäßen unter Anwendung von Vakuum oder niederem Druck zu dem Zwecke, um die freiwerdenden Halogene bei ihrer Entstehung als Gas oder Dampf zu entfernen.

Beschreibung: Das Patent faßt bloß die Methode ins Auge, bei der Elektrolyse unter Vakuum zu arbeiten, ohne daß speziellere Angaben, etwa über die Apparatekonstruktion, gemacht werden. Der Anmelder ist der Ansicht, daß die Entfernung der anodisch freiwerdenden Halogene besondere Schwierigkeiten bietet, da dieselben beständig das Bestreben haben, sich mit den Metallen (resp. Metallhydroxyden) wieder zu verbinden.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion. Es wird nicht nur die Chloridelektrolyse in wässriger Lösung, sondern überhaupt die Elektrolyse von Chlor-metallverbindungen (auch im Schmelzflusse) erwähnt. Die Diskussion muß sich hier natürlich auf den Spezialfall der Anwendung bei der Elektrolyse von Alkalichloridlösungen beschränken. Bei dieser bildet aber nicht die Entfernung des Chlors (das nur wenig löslich ist), sondern die Entfernung des Alkalis Schwierigkeiten, so daß die empfohlene Maßregel überflüssig ist. Ein ganz geringer Minderdruck (ca. 1—2 mm) wird allerdings meist aufrecht erhalten, aber nur, um das im Gasraume sich ansammelnde Chlor schneller ab-zuziehen und um die Atmosphäre im Baderraum rein zu halten.

5. D. R. P. Nr. 10318. Ausgegeben den 28. März 1880. **Julius Marx** in Ulm a. Donau. Verfahren der Elektrolyse von Natrium- oder Kalisalzen in Vereinigung mit einem chemischen Fällungsverfahren. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 1. Juli 1887 ab.

Patentansprüche: 1. Bei der Elektrolyse von Natrium- und Kalisalzen die kombinierte Anwendung der Elektrolyse mit einem chemischen Fällungsverfahren, zum Zwecke, die leichter löslichen elektrolytischen Produkte, bevor sie den elektrischen Strom schädlich beeinflussen oder von demselben beeinflusst werden, auf chemischem Wege auszuschcheiden, insbesondere die elektrolytisch gebil-

durch Kohlensäure als schwerer lösliche Karbonate bzw. mit oder ohne Zuhilfenahme von Magnesia abzuscheiden.

Überführung von nach Anspruch 1 gebildetem Bikarbonat in Monokarbonat durch Behandlung mit Ätzalkali und sofortige Wiedertrennung beider vor Lösung des entstandenen Karbonats.

3. Bei dem durch Anspruch 1 gekennzeichneten Verfahren zum Zweck der Verminderung der zur Elektrolyse nötigen Spannung der Ersatz der bisher gebräuchlichen, zwischen die Elektroden gesetzten festen osmotischen Membrane durch flüssige Diaphragmen, welche durch je zwei gelochte Platten, Gitter oder Geflechte getrennt werden.

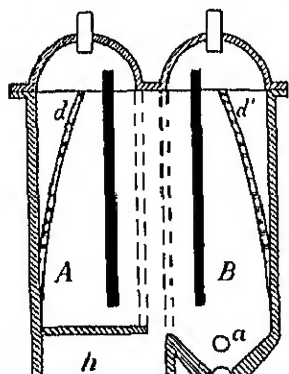


Fig. 2.

Beschreibung: In den Kathodenraum B (Fig. 2) wird Kohlensäure eingeleitet, um die Rückzersetzung des Kathodenproduktes zu verhindern und, ev. unter Zuhilfenahme von Kalk oder Magnesia, Bikarbonat auszuscheiden, das durch die Schnecke S entfernt wird.

Der Anodenraum A wird vom Kathodenraum nicht durch eine feste Membran, sondern, um den Spannungsverbrauch zu verringern, durch ein Flüssigkeitsdiaphragma getrennt, welches aus der Salzlösung besteht, die zwischen gelochten vertikalen Platten eingeschlossen wird.

Die Magnesia wird in dem Behälter h aufgeführt und suspendiert erhalten, hinter den gelochten Wänden d, d' kann Salz aufgespeichert werden.

Die Magnesia wird in dem Behälter h aufgeführt und suspendiert erhalten, hinter den gelochten Wänden d, d' kann Salz aufgespeichert werden.

Es wird auch ein zweiter Apparat beschrieben, der es gestattet, die Fällung des Bikarbonates außerhalb der Zelle vorzunehmen.

Die Lösung durchfließt der Reihe nach die Anoden- dann die Kathodenkammern in entgegengesetzter Richtung, sie gelangt weiter in das Fällungsgefäß, wird nach erfolgter Fällung mit Chlorid nachgesättigt, wieder in die Zellen geführt usw.

Die Lauge, welche die Zellen verläßt, enthält etwas Chlorat, das als Kaliumchlorat ausgefällt wird.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Es ist höchst unzweckmäßig, das teurere Ätznatron auf umständlichem Wege in billigeres Bikarbonat überzuführen. Die Fällung im Bade ist undurchführbar, weil Anolyt und Katholyt bei so heftiger Bewegung unfehlbar vermischt werden müssen. Es

ist unvorteilhaft, die Lösung durch mehrere Anodenräume hintereinander fließen zu lassen, weil die Vermengung mit dem Katholyten dabei weiter um sich greift, als wenn man die Lösungen entsprechend langsamer einzeln durch die Zellen führt, feiner, weil Nebenschlüsse auftreten können usw.

6. D. R. P. Nr. 47592. Ausgegeben den 26. Juni 1889. **Wilhelm Spilker und Carl Löwe** in Berlin. Neueinrichtung in der Elektrolyse von Halogenalkalien. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 18. August 1887 ab.

Patentansprüche: Bei der Elektrolyse von wässrigen Lösungen der Chloride, Jodide, Bromide:

1. Die Anwendung der schlecht die Elektrizität leitenden Oxydhydrate des Kalziums, Magnesiums, Bariums, Strontiums oder der Karbonate oder der Bikarbonate der genannten Metalle in dem durch ein Diaphragma von der Kathode getrennten und mit relativ gut leitender Haloidsalzlösung gefüllten Anodenraum behufs Depolarisation des Chlors, Broms, Jods und Herstellung von Lösungen von Hypochloriten, unterchloriger Säure, Chloraten, Bromaten, Jodaten.

2. Die Anwendung von basischen Haloidsalzlösungen der unter 1 genannten Metalle, speziell des Kalziumchlorids, zu dem gleichen Zwecke wie bei Anspruch 1.

3. Die gleichzeitige Herstellung von kaustischer Soda bzw. kaustischer Potasche einerseits und von Hypochloriten, unterchloriger Säure, Chloraten andererseits in demselben elektrolytischen Bade dadurch, daß der Kathodenraum mit einer verdünnten Chlornatrium- bzw. Chlorkaliumlösung, der Anodenraum außer mit einer mehr oder weniger konzentrierten Lösung von Chlornatrium bzw. Chlorkalium mit den unter 1 und 2 genannten schlecht leitenden Oxydhydraten oder Karbonaten oder Bikarbonaten oder basischen Haloidsalzlösungen gefüllt wird.

4. Die Leitung des unter Anspruch 3 beschriebenen Verfahrens in der Weise, daß die zu zersetzenden Alkalichloridlösungen, welche die unter 1 und 2 genannten basischen Haloidsalze oder Bikarbonate aufgelöst oder die unter 1 genannten Oxydhydrate oder Karbonate suspendiert enthalten, kontinuierlich durch die Anodenräume passieren, von dort aus eventuell in Behälter gelangen, in welchen sie wieder die genannten teilweise oder ganz verzehnten Oxydhydrate, Karbonate, Bikarbonate, basischen Haloidsalze aufnehmen und von neuem durch den Anodenraum passieren, während zu-

gleich die in den Kathodenräumen gebildete Alkalilösung kontinuierlich aus diesen Räumen abfließt, ohne daß denselben frisches Chlorsalz zugeführt wird.

Beschreibung: Die Neuerung besteht darin, daß Oxydhydrate, Oxydchloride, Karbonate oder Bikarbonate der Erdalkalien u. dgl. in den Anodenraum eingeführt werden, um denselben als Depolarisatoren zu wirken. Bedingung dafür, daß der angestrebte Zweck erreicht wird, ist, daß man nur solche basische Körper anwendet, welche den Strom viel schlechter leiten als das zu zersetzende Chlorid, weil sonst viel Sauerstoff anodisch entwickelt wird.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Im alkalischen Anolyten bildet sich an Platinanoden viel Sauerstoff, Kohlenanoden werden sehr stark aufgezehrt.

7. D. R. P. Nr. 48 757. Ausgegeben den 5. Oktober 1889. **Julius Marx** in Ulm a. D. Verfahren der Osmose von gemischten Kali- oder Natronsalzen, Zuckersaft oder Melasse in Verbindung mit einem chemischen Fällungsverfahren, zum Teil kombiniert mit Elektrolyse bezw. mit dem unter Patent Nr. 46318 geschützten Verfahren der Elektrolyse. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 25. Oktober 1887 ab.

Patentansprüche: 1. Verfahren der Abscheidung eines oder mehrerer Stoffe aus gemischten Lösungen durch Osmose, nämlich a) von Chlormagnesium aus natürlichen Kalisalzen, z. B. Kanallit, oder b) von Zuckersaft aus Rübenschnitzeln oder Melasse, darin bestehend, daß man die genannten Stoffe der Osmose unterwirft und den überdiffundierenden Stoff bei a) Chlormagnesium, bei b) Zucker nach Maßgabe ihres Überdiffundierens, bei a) durch Kalk, bei b) durch Baryt ausfällt und so verhindert, daß infolge der Anreicherung der Flüssigkeit, in welche sie überdiffundieren, die Osmose aufhört.

2. Verfahren der Abscheidung eines oder mehrerer Stoffe aus gemischten Lösungen durch Osmose, nämlich dadurch, daß bei der Elektrolyse von Natrium- oder Kaliumchloriden, z. B. Natriumchlorid, osmotische Membranen zur Herstellung einer Abteilung zwischen beiden Elektroden benutzt werden, in welcher das einerseits eindiffundierende Chlor sich mit dem andererseits eindiffundierenden Ätznatron vereinigt und so Hypochlorit bildet, welches für Bleichzwecke oder zur Umwandlung in Chlorat verwendet werden kann.

3. Anwendung des unter 1 geschützten Verfahrens in der Weise, daß bei dem in Anspruch 1 des Patentes Nr. 46318 desselben Erfinders geschützten Verfahren der Elektrolyse von Kali- oder Natronsalzen unter Fällung des Kalis oder Natrons durch Kohlensäure osmotische Membranen zur Herstellung von Abteilungen benutzt werden, in welche die gebildeten Basen durch Osmose eintreten, worauf die Fällung erfolgt und das neben dem Chlor sich bildende Chlorat als Kalisalz gefällt wird.

Beschreibung: An Stelle des im D.R.P. 46318 auf Seite 17 beschriebenen Flüssigkeitsdiaphragmas soll eine Abteilung mit osmotischen Membranen gebildet werden.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Die Zelle wird komplizierter, kaum besser.

8. D. R. P. Nr. 49627. Ausgegeben den 20. Nov. 1889. **Dr. O. Knöfler, W. Spilker** und **C. Löwe** in Berlin. Neueinrichtung an Vorrichtungen zur kontinuierlichen elektrolytischen Zersetzung von Salzlösungen. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 8. September 1888 ab.

Patentanspruch: An Vorrichtungen zur kontinuierlichen elektrolytischen Zersetzung von Salzlösungen die Verbindung der Zersetzungsräume (Anode mit Anode, Kathode mit Kathode) durch konzentrisch zueinander angeordnete Überlaufrohre, durch welche die gleichzeitige Abführung von Flüssigkeit und Gas bewirkt wird

Beschreibung. Die bestehende Fig. 3 läßt die Art der Anordnung ohne weiteres erkennen.

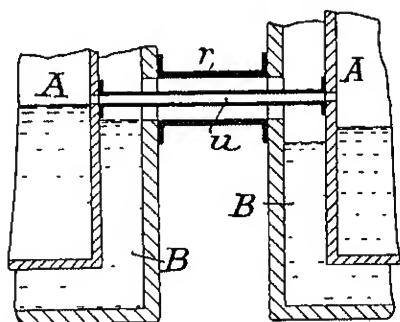


Fig 3

Ausübung unbekannt.

Diskussion Über die Leitung der Lösungen durch mehrere Elektrodenräume siehe Seite 19. Im übrigen ist der Zweck der getroffenen Anordnung schwer zu erraten.

9. D. R. P. Nr. 53305. Ausgegeben den 8. August 1890. **Georg Nahnsen** in Hannover. Verfahren zur Gewinnung von Chlor und Brom mittels Elektrizität. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 2. Oktober 1889 ab.

Patentanspruch: Verfahren zur Gewinnung von Chlor und Brom mittels Elektrizität, darauf beruhend, daß man die Lösungen von Chloriden bzw. Bromiden oder deren Wasserstoffsäuren auf mindestens $+7^{\circ}$ abgekühlt der Elektrolyse unterwirft und einer Erhöhung der Temperatur während der Elektrolyse vorbeugt.

Beschreibung: Der Elektrolyt wird mindestens auf 7° , besser auf 0° und darunter abgekühlt, um die Einwirkung der freien Halogene auf das Wasser zu verhindern.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Der Anmelder scheint von der irigen Anschauung auszugehen, daß die Schwierigkeiten bei der Elektrolyse durch gelöstes Halogen verursacht wird. Er sucht diese (wohl auch das Kathodenprodukt) durch Kühlung abzuscheiden, übersieht aber, daß die dadurch herbeigeführte Spannungssteigerung einen ökonomischen Betrieb ausschließt und die Apparatur zu sehr verteuert und kompliziert.

10. D. R. P. Nr. 55172. Ausgegeben den 24. Januar 1891. **Wilhelm Spilker und Carl Löwe** in Berlin. Verfahren zur Herstellung von Soda, Potasche und Chlor auf elektrolytischem Wege. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 25. Mai 1888 ab.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Soda- bzw. Potaschelösungen einerseits, gasförmigem Chlor andererseits auf elektrolytischem Wege aus den entsprechenden Halogenalkalien, darin bestehend, daß die Kathodenräume der Bäder mit den Karbonatlösungen, die Anodenräume mit den entsprechenden Chloridlösungen beschickt werden und daß das durch die Elektrolyse gebildete Alkali durch Kohlensäure neutralisiert wird.

Beschreibung: Mehrere elektrolytische Bäder werden treppenartig aufgestellt. Die Kathodenräume kommunizieren mit Kathodenräumen, die Anodenräume mit den Anodenräumen, so daß alle Kathodenräume und alle Anodenräume der Reihe nach und getrennt voneinander hintereinander durchflossen werden. Man beschickt die Anodenräume mit Chloridlösung, die Kathodenräume mit Karbonatlösung, speist den obersten Anodenraum mit frischer Salzlösung und führt Kohlensäure in den Kathodenraum. Im untersten Bade soll aus dem Kathodenraum kontinuierlich fertige Karbonatlösung abfließen, aus der Soda durch Kristallisation gewonnen werden kann. An der Anode bildet sich Chlor.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: (vgl. auch Diskussion zum D. R. P. 46318, Seite 17).

Die Ausbeute kann bei solcher Anordnung nur ganz miserabel sein, wenn man halbwegs konzentrierte Kathodenlaugen gewinnen will, oder gar solche, aus denen Soda ohne weitgehendes Eindampfen auskristallisiert.

Der bereits im D. R. P. 46318 ausgesprochene Gedanke, das OH^- -Ion durch das trägere Karbonation zu ersetzen, um bessere Ausbeuten zu erhalten, ist richtig, es muß aber auch eine geeignete Apparatur benützt werden, die Ausbeuteverluste sind dann geringer, man erhält aber auf kostspieligerem Wege ein minderwertiges Kathodenprodukt.

11. D. R. P. Nr. 57670. Ausgegeben den 14. Juli 1891. **Julius Marx** in Sachsenhausen bei Frankfurt a. M. Verfahren und Apparat zur elektrolytischen Zersetzung von Lösungen der Halogenalkalien. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 16. September 1890 ab.

Patentansprüche: 1. Das Verfahren zur rationellen elektrolytischen Zersetzung von Lösungen der Halogenalkalien, darin bestehend, daß man

a) die zu elektrolysierende Flüssigkeit zwischen Elektroden, welche horizontal und versetzt übereinander angeordnet sind, leitet, die freiwerdenden Gase in oberhalb der Elektroden angeordneten Kammern sammelt und von dort mechanisch abführt,

b) die elektrolysierte Flüssigkeit, welche aus dem elektrolytischen Behälter abläuft und sowohl die Anoden-, als auch die Kathodenlösung enthält, schichtweise der Wirkung darüber hinreichender Kohlensäure aussetzt, so das freie Alkali karbonisiert und aus dem in der Lösung enthaltenen Hypochlorit unterchlorige Säure freimacht, mit welcher sich das in dem folgenden elektrolytischen Apparate neu bildende Alkalihydrat verbindet und dadurch die Absorption von Chlor noch mehr verringert.

2. Ein dem Verfahren unter a dienender elektrolytischer Apparat, bestehend aus den horizontal angeordneten Kathoden *a* vorteilhaft mit isolierenden Zwischenwänden *b* und aus den versetzt über diesen angeordneten Anoden *c* mit Kammern *f* und Abzugsröhren *g*, sowie den zwischen diesen angeordneten Zwischenwänden *h*, welche über den Kathoden *a* Kammern bilden, in welchen sich der entstehende Wasserstoff sammelt, um durch die Rohre *i* nach außen geleitet zu werden.

3. Ein dem Verfahren unter 1b dienender Apparat, bestehend aus der oben und unten von Trögen begrenzten, in Abständen durch Querrippen unterbrochenen schiefen Ebene und dem über dieser angebrachten Deckel oder Helm mit Rohransätzen, durch welche die in dem Apparate zur Wirkung gelangende Kohlensäure ein- und ausströmt.

Beschreibung: Um in dem Bade keine Räume zu bilden, welche für die Elektrolyse zwecklos sind, aber eine unnötige Menge Flüssigkeit verbrauchen, werden die Räume zwischen den gleichnamigen Elektroden, nämlich den unten angeordneten Kathoden *a* (Fig. 4), den etwas höher und seitlich versetzt angeordneten Anoden *c*,

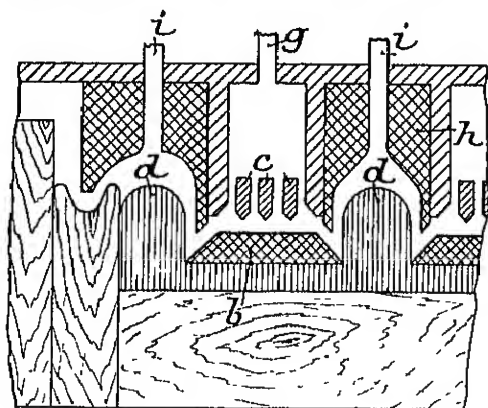


Fig. 4.

mit isolierenden, chemisch unwirksamen Stoffen *h* bzw. *b*, soweit ausgefüllt, daß die Flüssigkeit nur in der notwendigen Schichtdicke die Elektroden bespülen kann. Der Wasserstoff zieht bei *i*, das Chlor bei *g* ab. Die Kathoden haben die Form gerippter Stäbe, die Anoden diejenige geschlitzter Kammer

Die Lösung fließt im Zickzack durch den Apparat, rieselt dann über eine schiefe Ebene herab und wird daselbst mit Kohlensäure behandelt, dann durch einen zweiten Elektrolyseur geschickt usw.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Welche Unzuträglichkeiten es mit sich bringt, Kathodenlösung an den Anoden vorbeizuführen, scheint dem Anmelder unbekannt zu sein. In dem beschriebenen Bade läßt sich voraussichtlich nur Hypochlorit gewinnen.

Da die Speiselösung sehr billig ist, hat es gar keinen Sinn, den Apparat zu komplizieren, um ein wenig an Volumen zu sparen. Höhere Alkalikonzentrationen erhält man ja nicht (wie M. wohl erwartet), muß vielmehr nur die Zirkulation beschleunigen.

elektrolytischen Zerlegung von Salzlösungen. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 7. April 1891 ab.

Patentansprüche: 1. Eine Vorrichtung zur elektrolytischen Zerlegung von Salzlösungen, bei welcher die positive Elektrode nachstellbar in einer mit Gasableitung versehenen Glocke *B* eingehängt und diese unter Zwischenlagerung eines Diaphragmas γ^3 auf die zu Depolarisationszwecken geneigt angeordnete negative Elektrode aus Drahtgeflecht bzw. Gaze aufgesetzt ist und ferner die Salzlösung in der Glocke einen höheren Stand als im Trog hat, um das Diaphragma flach zu halten (Fig. 5).

2. Eine wie unter 1 gekennzeichnete Vorrichtung, bei welcher ferner die Glocke *B* durch einen Heber *l k m* mit einem den

Fig. 5.

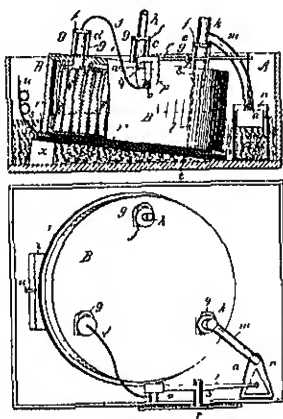


Fig 6

Fig. 11.

Fig. 12.

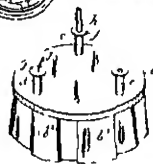


Fig 9

Fig 7



Fig 10

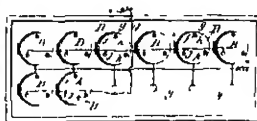


Fig 8.

gleichen Flüssigkeitsstand ausweisenden Gefäß *n* kommuniziert und in letzteres ein mit einem beweglichen Stromschlußstück verbundenes Gewicht *u* eingetaucht ist, behufs selbsttätiger Unterbrechung des Stromschlusses beim Fallen des Flüssigkeitsstandes in der Glocke (Fig. 5 und 6).

3. Bei einer wie unter 1 gekennzeichneten Vorrichtung

a) die Zusammensetzung der positiven Elektrode aus Retortenkohlenstücken in der Art, daß letztere an einem Ende in eine Bleilage gefaßt sind, welche zugleich mit Stangen bzw. Stützen *cde* versehen ist, und wobei diese Stützen zur Füllung, Gasableitung und Stromzuleitung dienen (Fig. 5 und 11);

b) die Zusammensetzung der negativen Elektrode aus mehreren Lagen Drahtgeflecht bzw. Drahtgaze, welche durch eine zentrale

Niete (bezw. Bolzen usw.) zusammengehalten sind, welche letztere mit einer Verlängerung in einen im Trogboden angeordneten Quecksilberstromschluß eintaucht (Fig. 8).

Beschreibung: Den Gegenstand der vorliegenden Erfindung bildet eine Vorrichtung für die elektrolytische Zerlegung der Lösungen von Alkalisalzen, insbesondere von Chlornatrium und Chlorkalium und ist dadurch gekennzeichnet, daß die vorzugsweise aus Retortenkohle hergestellte positive Elektrode nachstellbar in einem unten offenen, aus ätzenden Einflüssen widerstehendem Material hergestellten und mit Gasableitung versehenen Gefäß, in nachfolgendem Glocke genannt, angeordnet ist. Dieses Gefäß wird unter Zwischenlegen eines Diaphragmas auf einen Metallring gesetzt, der die negative Elektrode —, die vorzugsweise aus Metalldrahtgeflecht bzw. Gaze zusammengesetzt wird, gefaßt hält. Letztere Elektrode wird in geneigter Lage in einen äußeren Trog eingesetzt, während das Diaphragma so angeordnet ist, daß es dicht an der — Elektrode, aber in einigem Abstand von der + Elektrode liegt. Der Trog sowohl wie die Glocke werden mit gesättigter Salzlösung beschickt, so zwar, daß letztere in der Glocke höher steht als im Troge. Infolge der beschriebenen Einrichtung ist nicht nur eine Zelle mit leicht auswechselbaren Teilen geschaffen, sondern es ist auch deren Haltbarkeit erhöht und namentlich der innere Widerstand beträchtlich verringert, denn, die Zersetzung von Chloralkalien vorausgesetzt, das an der + Elektrode sich entwickelnde Chlor wird beständig vom leicht angreifbaren Diaphragma ferngehalten und die Polarisation durch den an der — Elektrode sich entwickelnden Wasserstoff verhindert, indem den sich bildenden Wasserstoffbläschen durch die geneigte Lage und die Bildung dieser Elektrode Gelegenheit zum leichten Ablösen und Entweichen gegeben ist. Andererseits hält der innerhalb der Glocke bestehende überwiegende Flüssigkeitsdruck das Diaphragma immer flach, so daß letzteres sich unter dem Druck der Wasserstoffbläschen nicht in den Glockenraum hinein ausbauchen, dadurch der positiven Elektrode nähern und einen Raum zur leichten Ansammlung von Wasserstoffbläschen bilden kann. Dieser Überdruck verhindert auch die Diffusion der Lösung von der — Elektrode nach der + Elektrode. In Verbindung mit dieser Einrichtung ist noch eine Vorrichtung getroffen, um den Stromkreis selbsttätig zu öffnen, wenn der Flüssigkeitsstand in der Glocke aus irgend einer Ursache fällt.

Die Erfindung ist auf den beistehenden Abbildungen in zwei Abänderungen dargestellt, und zwar veranschaulicht Fig. 5 eine

erste Ausführungsform in zentralem Vertikalschnitt und Fig. 6 in der Oberansicht. Fig. 7 ist eine perspektivische Ansicht der herausgenommenen, aus Retortenkohle hergestellten positiven Elektrode. Fig. 8 zeigt in der Oberansicht einen Trog mit einer Anzahl wie beschrieben eingerichteter Innenzellen sowie eine elektrische Verbindung der letzteren, welche gestattet, jede Innenzelle ohne Störung der übrigen herauszunehmen. Fig. 9 und 10 veranschaulichen die herausgenommene negative Elektrode bzw. in der Oberansicht und im zentralen Vertikalschnitt. Fig. 11 verdeutlicht eine Art und Weise der Zusammensetzung der positiven Elektrode aus Retortenkohlenstücken; Fig. 12 ist ein Schnitt nach 8-8, Fig. 11. Fig. 13 und 14 zeigen bzw. in Seitenansicht und Querschnitt ein Stück roher Retortenkohle, wie es zur Herstellung der + Elektrode in einzelne Stücke zerlegt wird. Fig. 15 veranschaulicht in zen-

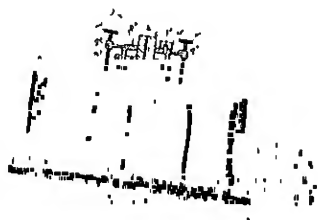


Fig. 15.

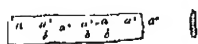


Fig. 13.



Fig. 14.



Fig. 16.



Fig. 17.

tralem Vertikalschnitt eine zweite Ausführungsform der Erfindung. Fig. 16 und 17 stellen abgeänderte Einzelheiten im Vertikalschnitt dar.

Die gemäß Fig. 7 aus einer größeren Anzahl einzelner, in eine Bleiplatte c^1 gefaßter gleich langer Stücke b^3 aus Retortenkohle zusammengesetzte positive Elektrode ist in ein aus gebranntem Ton oder anderem der Ätzung widerstehenden Material hergestelltes, unten offenes zylindrisches Gefäß B , in nachfolgendem Glocke genannt, in der Art eingehängt, daß die Glocke mittels entsprechender Öffnungen in ihrer Oberseite über drei in der Bleiplatte c^1 befestigte, hier aus Bleiholstutzen bestehende Bolzen, bzw. e, d und e , geschoben ist und auswechselbare Stücke g zwischen die Oberseite der Glocke und an den Bolzen c, d, e befestigte Bunde oder flantschenartige Erweiterungen f eingeschoben sind. Hat die Elektrode Abnutzung erfahren, so ersetzt man die Stücke g durch andere, die entsprechend niedriger sind, so daß die Elektrode tiefer in die Glocke eingesenkt wird. Der Stutzen e dient zugleich zur Ableitung des im Innern der Glocke sich anhäufenden Chlors, zu welchem Zweck in diesen Stutzen gasdicht eine, nach dem Chlor-

sammler führende Bleiöhre h gesteckt ist. In den Stützen d ist der die Verbindung mit der positiven Polklemme der Elektrizitätsquelle in nachbeschriebener Weise herstellende Leiter j mit Blei oder anderem geeigneten Metall eingegossen. Der Stützen e dient zur Aufnahme des einen Schenkels eines Hebers. Um die Stützen herum sind die etwas weiteren betreffenden Öffnungen in der Glockenoberseite durch eine Packung aus asphaltiertem Asbest oder anderem geeigneten Material sorgfältig abgedichtet.

Die negative Elektrode t^1 ist aus einer Anzahl von Metallgeflecht- bzw. Metallgazelagen (am zweckmäßigsten aus Eisendraht hergestellt) zusammengesetzt und in einen Metallring s^1 gefaßt, der durch den Leiter u mit der negativen Polklemme der Elektrizitätsquelle in Verbindung ist. Die — Elektrode t^1 wird in geeigneter Lage in den Trog A eingesetzt, einfach so, daß man sie an der einen Seite auf dem Boden des Troges aufrufen läßt und an der entgegengesetzten durch einen Block x stützt. Auf den Ring s^1 wird ein Diaphragma r^2 , z. B. aus Asbest oder vegetabilischem Pergament bestehend, gelegt und dann die Glocke B aufgesetzt. Der Glockenrand und der Ring s^1 sind möglichst abgeglichen, so daß das Diaphragma durch das Gewicht der Glocke dicht eingepreßt gehalten wird; andererseits wirken auch, insbesondere an den Stellen, wo die Abgleichung zwischen Ring und Glockenrand weniger gut ist, die an der Oberfläche des Ringes sich entwickelnden Wasserstoffbläschen zur Verdichtung mit, indem sie durch ihren Druck das Diaphragma gegen den Glockenrand pressen. Die in dieser Weise bewirkte Abdichtung der Glocke ist eine höchst einfache und dabei sehr sichere. Wenn sonst gewünscht, kann man indes auch den Glockenrand zuschärfen und den Ring s^1 mit einer entsprechenden Nut zum Einklemmen des Diaphragmas versehen, eventuell auch noch die Fugen mit Paraffin ausgießen. Oder man kann auch den Rand der Glocke und den Ring sorgfältig abpassen (wie durch Schleifen), so daß sie sich vollkommen aufeinander schließen; in diesem Falle kann der Ring s^1 auch aus nicht leitendem Material bestehen, indem die Mitwirkung der Wasserstoffbläschen zur Abdichtung nicht erforderlich ist. Wie man aus Fig. 5 ersieht, liegt das Diaphragma in einigem Abstände von der + Elektrode, wodurch es der raschen Zerstörung durch das entwickelte Chlor entrückt ist. Die Herstellung der — Elektrode aus Drahtgeflecht bzw. Gaze bezweckt vornehmlich die Bildung einer großen Berührungsfläche, die zugleich auch den Wasserstoffbläschen wenig Anhalt zum Haftenbleiben gewährt, wobei das Loslösen und Ent-

weichen der Gasbläschen durch die geneigte Lage der Elektrode ungemein erleichtert wird, so daß die — Elektrode verhältnismäßig frei von den polarisierenden Wasserstoffbläschen bleibt. Die Glocke wird mittels des Hebers mit so viel Salzlösung gefüllt, daß in ihr der Flüssigkeitsspiegel höher als im Trog *A* steht; infolge des hierdurch in der Glocke erzeugten Überdruckes wird das Diaphragma verhindert, sich unter dem Druck der Wasserstoffbläschen in die Glocke hineinzustülpen, wodurch dasselbe einerseits der + Elektrode bezw. dem Chlor zu sehr genähert und andererseits Veranlassung zur Bildung eines Wasserstoffsammelraumes gestattenden Raumes unterhalb des Diaphragmas gegeben würde.

Dieser verschiedene Flüssigkeitsstand dient ferner zur selbsttätigen Unterbrechung des Stromes in folgender Weise: In die Glockenfüllung taucht bis etwas unterhalb der + Elektrode der im Stutzen *e* liegende, aus Glas bestehende Heberschenkel *l*, während der andere, aus einer Bleiöhre bestehende Schenkel *m* in ein in den Trog *A* eingesetztes Gefäß *n* taucht, welches bis zur gleichen Höhe des Flüssigkeitsstandes in der Glocke mit der Salzlösung gefüllt ist. In das Gefäß *n* taucht, entweder vollständig oder zum größten Teil, ein Gewicht *a*¹, welches an einen Hebel *r* angehängt ist, der, mittels Drehzapfens *s* in einem Träger *t* gelagert, den Anker eines Hufeisenmagneten *p* bildet, mit dessen metallnem Träger *o* der Leiter *j* verbunden ist. Einer der Schenkel des Magneten *p* enthält eine mit Quecksilber gefüllte Vertiefung *q*, in welche ein am Ankerteil des Hebels *r* fester Stift *u* taucht, der Hebel *r* ist leitend mit der betreffenden Klemme der Elektrizitätsquelle verbunden und wird am zweckmäßigsten diese Verbindung mittels des Zapfens *s* hergestellt. So lange, als der Flüssigkeitsstand im Gefäß *n* unverändert bleibt bezw. nicht wesentlich verändert wird, bleibt auch das Gewicht ohne Wirkung und also der Stromkreis geschlossen, sinkt dagegen der Flüssigkeitsstand in der Glocke aus irgend einem Grunde, z. B. durch Lockerung der Diaphragmendichtung oder durch Zerreißen der letzteren infolge von Abnutzung, so tritt der Hebel in Wirkung und saugt Flüssigkeit aus dem Gefäß *n* in die Glocke, und das Gewicht zieht um so stärker am Hebel *r*, je mehr es entblößt wird, und reißt schließlich den Anker ab, wodurch der Stift *u* aus dem Quecksilber gehoben, damit der Stromkreis unterbrochen und also die Vorrichtung außer Betrieb gesetzt wird. Im Falle man von dieser selbsttätigen Ausschaltung absehen will, ersetzt man dieselbe durch einen von Hand zu betätigenden Ausschalter bekannter Einrichtung. Die

Glocke kann zur Beobachtung des Flüssigkeitsstandes auch mit einem Standglas ausgefüllt werden. Um die Ansammlung von Gas (Chlor) im Heber lm zu verhüten, ist derselbe am Treffpunkt beider Schenkel nach oben zu einem Stutzen k verlängert, der aus Blei hergestellt ist und zum Anschluß an eine Gasableitungsröhre dient.

In der Abänderung Fig. 15 ist zur Aufhängung der $+$ Elektrode in der Glocke nur eine entsprechend stärkere Bleistange e an der Bleiplatte e^3 befestigt und durch eine weite Öffnung der Glocke gesteckt. Die Abdichtung ist hier mittels Flüssigkeitsverschlusses in der Art bewirkt, daß eine an der Stange e angelötete umgekehrte, zweckmäßig aus Blei bestehende Glocke p^2 mit ihrem Rand in eine die Öffnung in der Glocke umgebende, mit Flüssigkeit gefüllte Rinne m^2n^2 taucht; die Glocke p^2 ist zum Ableiten des Chlors mit einer Öffnung t^2 versehen, an welche die Ableitungsröhre mittels hydraulischen Verschlusses u^2 angeschlossen wird. Die Stange e ist mit einer zentralen Bohrung h zum Einfüllen der Flüssigkeit in die Glocke B versehen; während der Elektrolyse wird diese Bohrung z. B. mittels Pfropfens geschlossen gehalten. Die Nachstellung der $+$ Elektrode geschieht hier mittels Stellschrauben r^3 , die ihre Muttern in an der Verschlusglocke p^2 befestigten Armen q^2 haben und sich mit ihren unteren Enden gegen die Glocke B stützen. Um diese Nachstellung zu ermöglichen, muß die Rinne m^2n^2 so tief sein, daß zwischen ihrem Boden und dem Rand der Glocke p^2 genügend Spielraum vorhanden ist. Die Leitung j kann in diesem Falle an die Stange e oder, wenn die Verschlusglocke p^2 aus Metall besteht, an diese angeschlossen werden. Im Falle man bei großen Zellen zum Aufhängen der $+$ Elektrode drei Stücke e benutzt, ist dasjenige e wie in Fig. 16 und 17 massiv. In Fig. 16 ruht die Verschlusglocke p^2 mit ihrem Rand auf dem Boden der Rinne m^2n^2 , und es wird zur Nachstellung der $+$ Elektrode einfach die Glocke p^2 von der Stange e gelöst, letztere gesenkt und dann wieder mit Glocke p^2 verlötet. In Fig. 17 ist der Flüssigkeitsverschluß durch eine Anzahl aufeinander gepackten Unterlagsscheiben a^2 aus geteertem Asbestpapier bezw. anderem geeigneten Material ersetzt, auf welchem die Glocke p^2 mit ihrem Rand ruht und so durch ihr Gewicht die Abdichtung bewirkt.

Bei größeren Zellen kann man die $-$ Elektrode mittels eines zentralen Zapfens bezw. Niete zusammenhalten, welche sich nach unten verlängert und in eine mit Quecksilber gefüllte Vertiefung im Trogboden eintaucht, in welche der Leiter n geführt ist. In Fig. 8 ist letztere Einrichtung an einem Trog veranschaulicht, in

welchem eine Anzahl von wie beschrieben eingerichteten Innenzellen eingesetzt sind. Für jede der letzteren ist im Trogboden ein Quecksilberstromschluß y vorgesehen; alle letzteren sind mit einem gemeinsamen Stromleiter u verbunden; ebenso sind sämtliche $+$ -Elektroden mit einem gemeinsamen Stromleiter j in Verbindung; infolge hiervon kann man jede der Innenzellen herausnehmen bzw. ausschalten, ohne die übrigen zu stören. Bei Anordnung mehrerer Innenzellen in einem gemeinsamen Trog kann man auch für sämtliche ersteren eine gemeinsame $-$ -Elektrode anordnen; in diesem Falle fallen die Quecksilberstromschlüsse y fort. Macht man dabei den Trog A aus Eisen, so kann man auch letzteren mit dem Stromleiter u verbinden.

Die positive Elektrode betreffend, so wird bei deren Herstellung sehr zweckmäßig in der folgenden Weise verfahren: Ein ziemlich gleich breites Stück roher Gasretortenkohle A^3 , Fig. 13, wird durch Querschnitte a^3 in eine Anzahl möglichst gleich langer Einzelstücke b^3 zerlegt; die beiden Endstücke werden, wie durch a^1 angedeutet, eben geschnitten; die Stücke b^3 werden dann aufrecht und möglichst dicht, eventuell unter Zuhilfenahme von Keilen, in einen unten und oben offenen, dem Elektrodenquerschnitt entsprechend geformten Metallrahmen c^3 , Fig. 11 und 12, der sich nach oben etwas erweitert, eingepackt; letzterer wird mit dem engeren Ende in ein napfförmiges Gefäß e^1 , Fig. 12, eingesetzt, welches mit geschmolzenem Blei gefüllt ist. Nach dem Erstarren des Bleies löst man den Rahmen aus dem Gefäß e^1 , kehrt ihn um und treibt durch Schläge auf die oben stehende Seite die fertige Elektrode heraus. Die so hergestellte Elektrode bietet infolge der unregelmäßigen Gestalt und rauhen Beschaffenheit der Kohlenstücke eine große Oberfläche dar. Wo der Kostenpunkt nicht in Frage kommt, kann man die rauhen unregelmäßigen Kohlenstücke b^3 auch durch regelmäßig gestaltete Platten oder Stäbe aus Retortenkohle ersetzen.

Ausübung: Die Zelle Le Sueurs, die hier beschrieben ist, wurde um das Jahr 1892 in der Nähe Londons in einer Versuchsanlage erprobt und später in Amerika industriell angewendet. In etwas veränderter Form steht diese Zelle dort noch heute in Betrieb. Näheres darüber im II. Teil, siehe auch Brit. Pat. Nr. 13756 (1891).

13. D. R. P. Nr. 62912. Ausgegeben den 22. Juni 1892. **Caustic Soda and Chlorine Syndicate Limited** in London. Apparat zur

elektrolytischen Zerlegung von Kochsalzlösungen. —
Patentiert im Deutschen Reiche vom 10. April 1891 ab.

Patentanspruch: Ein Apparat zur elektrolytischen Zerlegung von Kochsalzlösungen, welcher aus Metall und Kohle zusammengesetzte Elektroden besitzt und dessen elektrolytische Scheidewände durch übereinander und ineinander angeordnete, mit Asbest oder pulverisiertem Speckstein gefüllte Tröge gebildet werden.

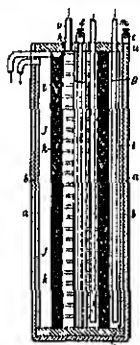


Fig. 18.

Beschreibung: Vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren und einen Apparat zur elektrolytischen Erzeugung von Chlor und Ätznatron.

Zu diesem Zweck zersetzt man eine Lösung von Chlornatrium oder Kochsalz durch einen elektrischen Strom in einem Gefäß oder in einer Reihe von Gefäßen mit quadratischem oder länglichem Querschnitt aus Eisen oder Metall und Kohle mit porösen Zwischenwänden oder Diaphragmen, wie in nachfolgendem beschrieben werden soll.

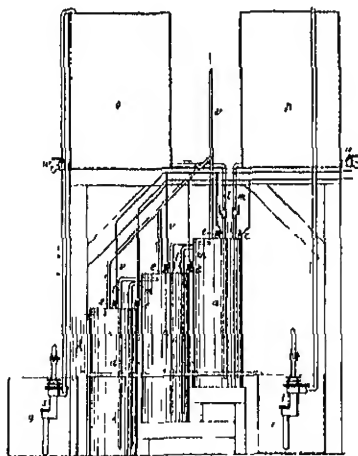


Fig. 19.

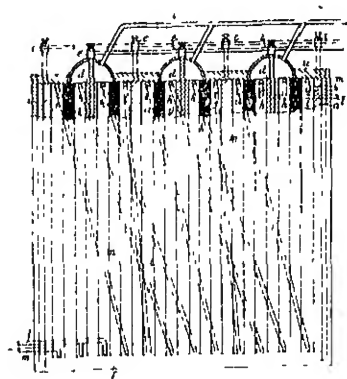


Fig. 20

Fig. 18 zeigt in senkrechtem Schnitt eines solcher Gefäße mit rundem Querschnitt zur Herstellung von Ätznatron und Chlor. Fig. 19 veranschaulicht in Seitenansicht drei dieser Gefäße in Verbindung mit zur Ausführung des Verfahrens gehörigen Behältern und Pumpen, während Fig. 20 ein Gefäß mit länglichem Querschnitt in Seitenansicht mit teilweisem Schnitt zeigen.

Gleiche Zeichen entsprechen auf den gesamten Figuren gleichen oder ähnlichen Teilen.

Zunächst mag das durch Fig. 18 und 19 dargestellte Gefäß mit rundem Querschnitt erläutert werden. Die Außenwand *a* des Elektrolyseungsgefäßes ist, wenn dieselbe aus Kupfer oder einem anderen Metall und nicht aus Eisen besteht, mit einer inneren Verkleidung *b* aus Kohle versehen. Falls die Außenwand aus Eisen besteht, kann die Innenverkleidung fehlen. Die Gefäßwand dient auch als Kathode und deren Endklemme *c* ist mit dem negativen Pol einer Dynamomaschine oder einer anderen Elektrizitätsquelle verbunden. In der Mitte dieses Gefäßes ist ein Metallkohlezylinder *d* senkrecht angeordnet, welcher gleichzeitig die Anode bildet, deren Endklemme *e* mit dem positiven Pol der betreffenden Elektrizitätsquelle bezw. Dynamomaschine in Verbindung ist.

Die oben erwähnte Metallkohle kann man zweckmäßig herstellen, indem man die miteinander zu vereinigenden Flächen zweier Kohlenplatten elektrolytisch mit einem Metallüberzug, so von Kupfer, versieht und den etwaigen Kupferüberzug in bekannter Weise verzinnt. Darauf werden die Kohlenplatten derart in eine Gußform gestellt, daß sie mit den metallisierten Flächen einander zugekehrt sind, aber noch einen freien Raum zwischen sich lassen und alsdann wird dieser Raum durch Eingießen von geschmolzenem Metall, so von Lettermetall, ausgefüllt, welches sich mit dem Metallüberzug legiert und dadurch innig mit beiden Kohlenplatten vereinigt. Eine solche innige Metallkohleverbinding ist für Elektroden, für welche Metall unbrauchbar ist, äußerst geeignet.

Da nun viele Kohlenplatten durch ihre geringere oder größere Porosität den Metallkern gegen die Angriffe des entwickelten Chlors nicht schützen, so empfiehlt es sich, die Kohle unporös zu machen, was vorteilhaft dadurch geschehen kann, daß man die Oberfläche der Metallkohle mit einer Paste, zweckmäßig aus Bleisuperoxyd, einreibt und dann glättet, bis dieselbe glänzend erscheint.

Die Anode *d* ist von der Kathode *a* durch Schiefer oder eine andere isolierende Platte *f*, welche auf den Boden des Gefäßes gelegt ist, isoliert.

In passender Entfernung ist zwischen der Anode *d* und der Kathode *a* eine poröse Zwischenwand oder ein Diaphragma *g* angeordnet, welches das Gefäß in einen Anoden- oder Chlorraum *h* und einen Kathoden- oder Natronraum *i* teilt. Die Anwendung dieses Diaphragmas *g* macht die bisher benutzte, sehr widerstandsfähige poröse Zwischenwand unnötig. Das Diaphragma der vorliegenden Erfindung wird gebildet durch eine Anzahl von V-förmigen Porzellantöpfen *j*, welche mit Asbestfasern *k* oder anderem geeigneten

porösen Material, wie mit einer gewissen Menge von gepulvertem Speckstein, gefüllt sind. Diese Tröge sind ineinander und übereinander angeordnet, wie aus Fig. 18 klar erkenntlich, um so die Diffusion des in dem Anodenraum h entwickelten Chlorgases in den Kathodenraum i zu verhindern und die in den genannten Räumen erzeugten bezw. freigesetzten Verbindungen möglichst vollkommen voneinander getrennt zu halten. Beide Räume h und i werden zu Anfang mit einer Lösung von Natriumchlorid gefüllt, welche man in dieselben von unten her durch in dem Boden angeordnete Rohre l und m aus den entsprechenden Behältern o und p einfließen läßt.

Die Flüssigkeit steigt schnell aufwärts, wobei die Polarisierung auf ein Minimum herabgemindert wird, und wird vermittle des durch dieselbe hindurchgeführten elektrischen Stromes zersetzt; hierbei wird in dem Anodenraum h Chlor entwickelt und in den Kathodenraum i Ätznatron gebildet.

Der Lösungsstrom kann in bekannter einfacher Weise automatisch geregelt und gleichmäßig erhalten werden, indem man z. B. die Zuleitungsbehälter o und p in geeigneter Höhe aufstellt, wie in Fig. 19 gezeigt, und indem man die Größe so anordnet, daß die beiden Lösungen durch die entsprechenden Räume der ganzen Gefäßreihe hindurch und alsdann in Ausflußbehälter q und r ausfließen können, von wo man dieselbe durch geeignete Pumpen s und t zurück nach den Zuleitungsbehältern o und p führen kann; dieser Kreislauf wird so lange fortgesetzt, bis die Flüssigkeiten genügend zersetzt sind und die Ätznatronlösung die gewünschte Stärke erhalten hat. Hierbei wird die Kochsalzlösung in dem Behälter p allmählich zu Natronlauge umgewandelt. Jedes elektrolytische Gefäß kann durch einen Deckel u aus Porzellan oder einem anderen geeigneten Material verschlossen werden. Rohre v führen das in den Anodenräumen h entwickelte Chlorgas fort. Abflußhähne w dienen erforderlichenfalls zum Auslassen des Gefäßinhaltes o und p .

Bei Anwendung eines elektrolytischen Gefäßes mit länglichem Querschnitt, wie in Fig. 20 veranschaulicht, ist dasselbe durch die Anoden- und Kathodenplatten d und e , welche wie die porösen Zwischenwände g quer durch den Behälter bis zu den Seitenwänden desselben reichen, in eine Reihe Anoden- und Kathodenräume geteilt. Die Kathoden bilden bei diesem Beispiel nicht die Gefäßwände und sind auch in vorliegendem Fall nicht mit Kohle bedeckt. Die Rohre l und m sind so angeordnet, daß die Lösungen durch ihre entsprechenden Räume fließen können,

wobei Chlor und Ätznatron in analoger Weise, wie oben beschrieben, gebildet und aufgesammelt wird.

Die bei dem beschriebenen Verfahren erzeugte Natronlauge enthält einen gewissen Anteil an Chlornatrium, welcher für gewisse Verwendungszwecke vorteilhaft zu beseitigen sein wird. Dieses erreicht man, indem man die Lauge aus dem Behälter *p* in Verdampfpfannen einführt und dort konzentriert, bis das Natriumchlorid sich ausscheidet und das Ätznatron allein in Lösung bleibt.

Wenn jedoch das Ätznatron in fester Form erhalten werden soll, setzt man das Abdampfen so weit fort, daß die Lösung beim Abkühlen erstarrt und das Produkt so in gewöhnlicher Weise verpackt werden kann.

Ausübung: Das Verfahren, dessen Urheber Greenwood ist, wurde vom Caustic Soda and Chlorine Syndicate Limited anfangs der neunziger Jahre in größerem Maßstabe angewendet, es ist also eines der ersten Verfahren, die technische Anwendung gefunden haben, wenn es auch heute nur mehr historisches Interesse besitzt.

Die bekannt gewordenen Resultate lauteten nicht günstig. Es wurden Bäder mit 10 Anoden- und 10 Kathodenabteilungen verwendet, alle Kathoden und alle Anoden eines Bades wurden parallel, 5 Bäder in Serie geschaltet. Die Stromdichte betrug 100 Ampère pro Quadratmeter bei 4,4 Volt Badspannung, die Kathodenlaugen enthielten anfangs nur 3,21% NaOH neben 10,76% NaCl. Später soll man 10proz. Ätznatronlösungen gewonnen haben, doch scheint die Stromausbeute keine befriedigende gewesen zu sein. Nach einiger Zeit wurde der Betrieb eingestellt.

Diskussion. Zu Beginn der technischen Entwicklung der Chloridelektrolyse scheint man von der Anschauung ausgegangen zu sein, daß es genüge, über gute Diaphragmen zu verfügen, um die Elektrolyse mit Nutzen durchzuführen. So ist auch im vorliegenden Falle gar kein Mittel in Anwendung gebracht worden, um die OH⁻-Ionen von der Anode fernzuhalten. Bei solcher Anordnung kann man (siehe Seite 2) nur sehr verdünnte Laugen mit leidlicher Ausbeute gewinnen, erzeugt man halbwegs konzentrierte Laugen, so fällt die Ausbeute rasch unter 50% und sogar unter 60%, die Anoden werden angegriffen usw.

Die Herstellung der Anoden war keine glückliche. Bleisuperoxyd widersteht in dieser Form nicht der Einwirkung des anfallenden Chlors, mit Kohle bildet es Lokalelemente, die Porosität kann kaum völlig behoben werden oder tritt nach kurzer Zeit wieder auf, dann wird auch die Metallseele der Anoden angegriffen usw.

14. D. R. P. Nr. 66089. Ausgegeben den 26. Nov. 1892. **Eugène Hermite** und **André Dubosc** in Paris. Herstellung von Alkalikarbonat mittels Elektrolyse. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 23. April 1892 ab.

Patentanspruch: Herstellung von Alkali-Mono- oder Bikarbonat durch Elektrolyse in der Weise, daß man der zu elektrolysierenden Alkalichloridlösung gelatinöse Tonerde, Chloraluminium oder ein anderes Tonerdesalz zusetzt behufs Bildung von Alkalialuminat, welches nach Unterbrechung des Stromes durch Einleiten von Kohlensäure zerlegt wird.

Beschreibung: Bei Gegenwart von gelatinöser Tonerde bildet das kathodisch auftretende Alkali ein Aluminat, das erst bei höherer Spannung elektrolytisch zerlegt wird wie das Chlorid (?). Hält man bestimmte Spannungsgrenzen ein, so soll die Bildung des Aluminates ohne Rückzersetzung durchgeführt werden können. Nach der Elektrolyse wird das Aluminat durch Kohlensäure zerlegt.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Das Aluminat dürfte schwächer dissoziiert sein bzw. weniger Hydroxylionen (infolge Hydrolyse) in der Lösung bilden als das ursprünglich vorhandene Ätznatron, und deshalb geringere Stromverluste verursachen als das Alkalihydroxyd. Es ist aber kaum anzunehmen, daß seine Bildung und seine Überführung in Karbonat technisch hinreichend glatt durchgeführt werden kann.

15. D. R. P. Nr. 67754. Ausgegeben den 20. März 1893. **Jean Paul Roubertie** in Bordeaux, **Victor Lapeyre** in Paris und **Ulysse Grenier** in Pouyand (Frankreich). Verfahren zur Darstellung von Ätzalkali und Salzsäure durch Elektrolyse von Alkalichlorid. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 26. August 1892 ab.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von Ätzalkali und Salzsäure durch die Elektrolyse von Alkalichlorid, dadurch gekennzeichnet, daß das am positiven Pol freiwerdende Chlor nach Maßgabe seiner Bildung durch das am negativen Pol auftretende Wasserstoffgas oder durch Wasserstoffgas irgend einer anderen Quelle in Chlorwasserstoffgas umgewandelt wird, welches sich in dem Wasser des Elektrolyten zu Salzsäure löst.

2. Zur Ausführung des unter 1 gekennzeichneten Verfahrens die Anwendung einer starken Lichtquelle zwecks Vergrößerung der chemischen Verwandtschaft des Chlor- und Wasserstoffgases.

3. Zur Ausführung des unter 1 gekennzeichneten Verfahrens Zersetzungszellen, bei welchen der am negativen Pol F freiwerdende Wasserstoff abgesaugt und nach dem positiven Pol gedrückt wird, um hier an den schräg angeordneten Elektroden G, G^1 aufwärts zu steigen und sich mit dem an diesen freiwerdenden Chlor zu verbinden.

Beschreibung: Die Zelle wird auf Fig. 21 im Querschnitt dargestellt. Der Wasserstoff, welcher sich im Kathodenraum C bildet, wird durch eine Pumpe P in den Anodenraum A gedrückt und tritt daselbst durch ein Rohr unterhalb der schrägen Anoden G, G^1 aus, an denen er wieder emporstreicht. Dabei verbindet er sich mit dem anodischen Chlor teilweise zu Salzsäure, die bei K ab-

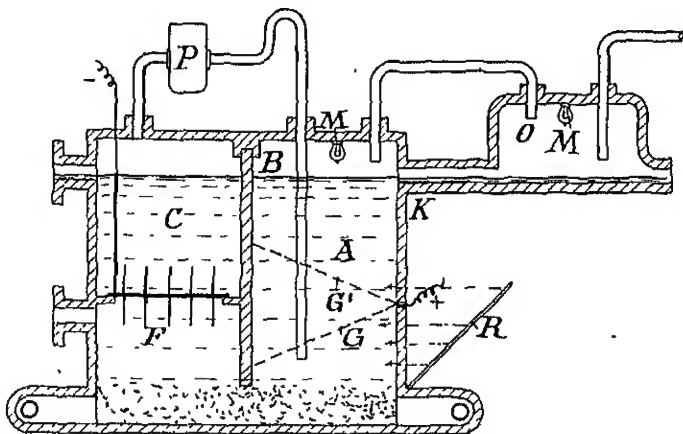


Fig 21.

fließt, der unverbunden gebliebene Teil des Chlorknallgases kann in O und B durch Belichtung (etwa durch Glühlampen M) in Salzsäure übergeführt werden. Auch im Anodenraum kann die Verbindung der Gase durch Belichtung, etwa durch Reflektor R , beschleunigt werden.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion Es ist kein so verlockendes Ziel, Chlor in billige Salzsäure überzuführen, strebt man dieses Ziel dennoch an, so kann man es viel einfacher durch Verbrennung des Chlors mit dem kathodischen Wasserstoff außerhalb der Zelle erreichen, als auf dem hier vorgezeichneten Wege.

Kleine Salzsäuremengen schützen die Anode (freilich unter Aufzehrung von Kathodenprodukt), größere Mengen unterliegen unter Stromverlust der Elektrolyse (vgl. Patent 116411).

en und Durchpressen der
sehr schädlich sein.

8. Juni 1893. **Henry Black-**
und Apparat zur Elek-
Zentrifugierung des
itschen Reiche vom 25. Ok-

sches Verfahren, darin be-
rend der Elektrolyse zentri-
nach ihrem verschiedenen
v. getrennt ableiten zu können.
ues unter 1 geschützten Ver-
sch gestalteten, als elektrolytische
eine dienenden Zentrifuge, welche zur
Trennung der Zersetzungprodukte mit
einer Scheidewand *K*, mit Gasabzugs-
kanälen und mit einer an dem äußer-
sten Umfange der Zentrifuge ange-
brachten Ablassöffnung *P* für die Na-
tronlauge versehen ist.

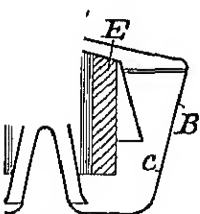


Fig. 22.
3. Eine Ausführungsform des unter
2 geschützten Apparates, bei welchem
Zentrifugenachse eine die erforderliche Elektrizität er-
Dynamomaschine angeordnet ist.

reibung: Die Lösung soll während der Elektrolyse
werden, um das schwerere Alkali von dem leichteren
das den Raum um die Achse erfüllt) fernzuhalten. Die
die Form eines Rotationskörpers und kann auf der
Dynamo montiert werden. Ihre bei *c* durch Überzug
te, eiserne Außenwand *B* (Fig. 22) bildet die Kathode;
ein Zylinder aus Kohle *E—E* ist in der Mitte ange-
Diaphragma (ein Gasschirm) *K* verhindert die kathodisch
entwickelten Gase sich zu vermengen, diese werden
ich *i* resp. *L* abgeführt. Der Elektrolyt wird bei *N*
bei *P* verläßt er die Zelle.

bung unbekannt

ission: Es ist nicht ersichtlich, ob der Erfinder die
schnellem Strome durchführen will, oder ob er die Zentri-
diglich dazu benützen will, die verschieden schweren
oneinander fernzuhalten. Nur das letztere kann ver-

ständig erscheinen, dann hofft der Anmelder wohl, daß die Zentrifugalkraft die Wanderung der OH^- -Ionen zur Anode hemmt; denn die bloße mechanische Trennung der schwereren von den leichteren Schichten erfolgt auch ohne Zentrifugieren durch Wirkung der Schwerkraft.

Daß ein solcher Vorschlag technisch undurchführbar bleibt, ist aber wohl ohne weiteres evident.

17. D. R. P. Nr. 69461. Ausgegeben den 1. Juli 1893. **Elisha Barton Cutten** in New York. Apparat zur Elektrolyse wässriger Kochsalzlösungen. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 16. Januar 1892 ab.

Patentanspruch: Apparat zur Elektrolyse wässriger Kochsalzlösungen, bei welchem, um die störende Entwicklung von Natriumoxychlorid möglichst hintanzuhalten, entweder

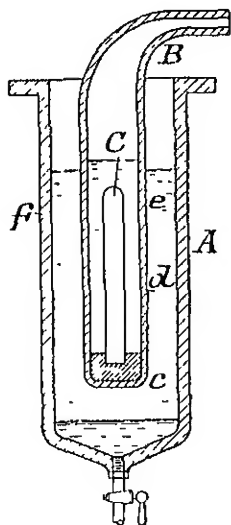


Fig. 23

a) die die Anode enthaltende Zelle *B* in einiger Entfernung vom Boden der Kathodenzelle *A* angeordnet und nur in der Mitte (bei *d*) porös, nach oben und unten zu (bei *e* bzw. *e*) dagegen glasiert ist, während der obere Teil *F'* der Kathodenzelle mit einem isolierenden Material überzogen ist (Fig. 23 und 24), damit die Entwicklung des Atznations räumlich möglichst getrennt von der des Chlors stattfindet, oder

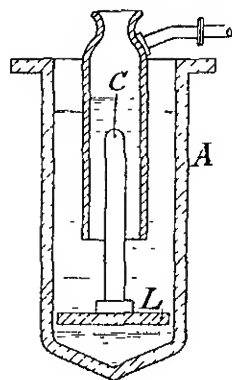


Fig. 24

b) im unteren Teile der Kathodenzelle *A* in einem Abstande von der inneren Zellenwand eine wagerechte Scheidewand *L* vorgesehen ist, unter welche das sich entwickelnde Atznation durch seine Schwere herabsinkt, um hier aus dem Apparate abgelassen zu werden.

Beschreibung: Der äußere Behälter *A* dient als Kathode, die vertikale stabförmige Anode *c* wird in der Mitte angeordnet und entweder von einer unten geschlossenen Anodenzelle *B* eingeschlossen oder von einem röhren- oder glockenförmigen Gefaße

umschlossen. Durch isolierende Überzüge (Glasuren) werden die Stromwege zwischen den unmittelbar gegenüberliegenden Teilen der Elektroden gesperrt. So ist die Anodenzone *B* auf Fig. 23 nur in ihrem mittleren Teile *d* porös, bei *e* und *e'* glasiert, während das Kathodengefäß in der Zone *f* nichtleitend ist. Oder ein ebensolches Kathodengefäß wird (Fig. 24) mit einer Anode beschickt, die auf einer horizontalen nichtleitenden Platte *L* aufruhrt, unterhalb deren sich das Kathodenprodukt ansammeln soll. In beiden Fällen wird es angestrebt, das Kathodenprodukt im trichterförmigen unteren Teil des Kathodengefäßes abzuschneiden und von dort abzuleiten.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Es wird versucht, eine vollständigere Trennung der Produkte durch Verlängerung der Strombahnen zu erzielen, in der (oft gehegten) Erwartung, daß sich die Ionenüberführung auf gleiche Art einschränken läßt wie die Diffusion. Diese Annahme ist irrig, weil die Ionenüberführung den Strombahnen folgt und weil ihre Geschwindigkeit proportional mit dem Spannungsabfall steigt. Erhöht man den inneren Zellenwiderstand, so bleibt *cet. par.* der Grad der Überführung bei gleicher Stromdichte derselbe. Die Verlängerung der Strombahn kann bei entsprechender Anordnung dazu führen, daß die mechanische Vermengung zurücktritt und daß die OH' -Ionen etwas später bis zur Anode dringen, so daß die Vermengung der Produkte also etwas später beginnt, von da ab schreitet sie aber ungehindert weiter.

18. D. R. P. Nr. 69720. Ausgegeben den 12. Juli 1893. **Emile Andreoli** in London. Elektrolytische Vorrichtung. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 31. Dezember 1892 ab.

Patentansprüche: 1. Eine elektrolytische Vorrichtung, bei welcher zwischen die Anoden und Kathoden durchlässige Scheidewände aus gut leitendem Stoff eingeschaltet und leitend mit den Kathoden so verbunden sind, daß sie weniger Strom als diese empfangen.

2. Eine Ausführungsform der unter 1 gekennzeichneten Vorrichtung, bei welcher die Kathode und die leitende Scheidewand (Hilfskathode) trogförmig und die Anoden entweder plattenförmig oder auch trogförmig gestaltet sind, und ferner die trogförmige Hilfskathode oben abgedeckt und ganz oder nur zum Teil unter der Flüssigkeit steht.

3. Eine Ausführungsform der unter 1 gekennzeichneten Vorrichtung, bei welcher die Anoden, Kathoden und Hilfskathoden

plattenförmig gestaltet und der eine Anode einschließende Raum zwischen zwei Hilfskathoden abgedeckt ist und wobei diese Räume ganz oder nur zum Teil unter Flüssigkeit stehen.

4. Eine Ausführungsform der unter 1 gekennzeichneten Vorrichtung, bei welcher die Hilfskathoden aus mit zerstückter Kohle bzw. Koks oder Metallspänen gefüllten Hohlkörpern aus Drahtgaze gebildet sind.

5. Eine Ausführungsform der unter 1 gekennzeichneten Vorrichtung, bei welcher die Hilfskathode oder Hilfskathoden zum Schutz gegen chemische Angriffe infolge Unterbrechungen des Stromes mit dem negativen Pol einer besonderen Batterie verbunden sind, an deren positiven Pol die Anoden angelegt sind.

Beschreibung: Das Diaphragma soll aus leitender Substanz bestehen und kathodisch polarisiert werden, zum Zwecke, es vor chemischen Angriffen zu schützen. Figur siehe Brit. Pat. 15 197 (1892).

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Die Anordnung ist völlig zwecklos.

10. D. R. P. Nr. 70727. Ausgegeben den 31. August 1893. **Camille Alphonse Faure** in Paris. Verfahren und Apparat zur elektrolytischen Gewinnung von Chlor und Ätzalkalien. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 8 September 1892 ab.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Gewinnung von Chlor und Ätzalkalien durch elektrolytische Zerlegung von Alkalichloridlösung, darin bestehend, daß man den Elektrolyten in einem von porösen, nicht durchbrochenen Mauern umgebenen Räume der Wirkung des Stromes in der Weise unterwirft, daß die Stromzuführung in den beiden hinter diesen Mauern befindlichen, mit Koks gefüllten Elektrodenräumen stattfindet, infolgedessen das Chlor und der Sauerstoff durch die eine Mauer nach der einen Seite, das Ätzalkali hingegen durch die andere Mauer hindurch nach der anderen Seite geführt und an einer Wiedervereinigung mit der Salzlösung oder miteinander durch den in den Mauern vorhandenen Reibungswiderstand verhindert werden.

2. Ein Apparat zur Ausführung des unter 1 gekennzeichneten Verfahrens, bestehend aus zwei porösen, nicht durchbrochenen, den Elektrolyt zwischen sich aufnehmenden Mauern, von denen die eine der Kathode zugewendete mit einem gegen Gase undurchlässigen Aufsatz versehen ist und die an der nicht porösen, mit

Koks bedeckten und aus gebranntem, kohlenhaltigem Ton hergestellte Scheidewand abgeschiedene Alkalilauge von dem Elektrolyt trennt, während die andere Scheidewand an eine zur Aufnahme des Chlors bestimmte, in bekannter Weise mit Koks gefüllte Kammer grenzt, aus welcher das freiwerdende Chlor durch Rinnen fortgeleitet wird.

Beschreibung: Auf beistehender Fig. 25 bedeuten e unporöse Elektroden (aus gebrannter Kohlekomposition), B , B poröse Diaphragmen, AA Mauern aus porösen Ziegeln mit unporösen Deckziegeln a . Die Räume e und J werden mit Kohleklein gefüllt und mit Salzlösung beschickt; letztere dringt durch das Diaphragma B in die Kammer c . Eine Eisenplatte kann die Elektroden vor den Gasen schützen (?). Chlor wird durch g abgeführt. Die Speiselösung wird durch Röhre D , Wasser durch Röhren K

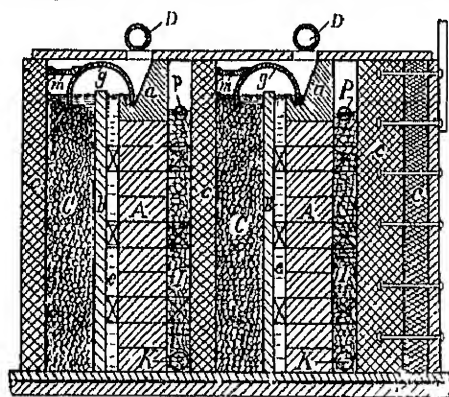


Fig. 25.

zugeführt. Das Alkali wird durch p abgeführt. Die Mittelelektroden sind bipolar geschaltet.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Wie im vorhergehenden Patent 60 101 wird offenbar fälschlich vermutet, daß ein großer Diffusionswiderstand, (hier die Reibung in den porösen Mauern), die Ionenüberführung hemmt.

20. D. R. P. Nr. 71674. Ausgegeben den 1. Nov. 1893. **Thomas Craney** in South Bay, City. Elektrolytischer Zersetzungsapparat. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 20 September 1892 ab.

Patentanspruch: Eine Kohleanode, bestehend aus einem durch festes Zusammenpressen von Kohle undurchdringlich gemachten Kohlekörper, welcher von einer schützenden Zelle Be von nicht leitender Masse umschlossen und darin so eingebettet ist, daß einzelne, vom eigentlichen Anodekörper aus schräg aufwärts gerichtete Teile desselben, die von entsprechend eingerichteten Hohlräumen der Zellenwandungen umschlossen werden, nur an ihren

oberen freiliegenden Endflächen A mit dem Elektrolyt in Berührung kommen, wogegen alle übrigen Flächen der Anode der unmittelbaren Einwirkung des Elektrolyten entrückt sind.

Beschreibung: Die Anode soll nach Fig. 26 aus Kohlenpulver oder Kohlenklein zusammengesetzt werden; um sie vor Zerstörung zu schützen, wird das Rohr C und das Gefäß B , welches das Kohlenpulver einschließt, aus nichtleitendem Material hergestellt, so daß die Elektrode nur an der Oberfläche a in Aktion tritt.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Der innere Widerstand so poröser Elektroden ist nicht unerheblich, die Spannungsverluste, welche mit ihrer Verwendung verbunden sind, fallen deshalb stark in die Wagschale. In so porösem Material dringt der Elektrolyt bald bis zur Stelle, wo die Elektrode an den Strom geschlossen ist, dort wird dann Chlor abgeschieden, welches auf der Kontaktschiene schlechtleitende Chloridkrusten erzeugt, die zu weiteren Spannungsverlusten Anlaß geben. Die Verwendung von Anoden aus pulverförmigem Material bietet deshalb nur Nachteile, sie ist übrigens nicht neu, sondern wurde schon in älteren Patenten erwähnt.

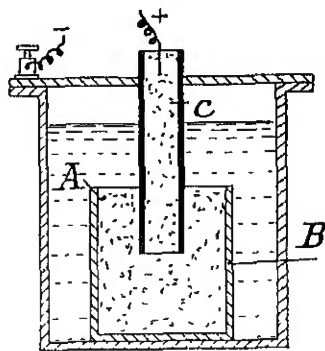


Fig. 26

21. D R P. Nr. 73037. Ausgegeben den 23. Februar 1894 **Thomas Craney** in South Bay City (V. St. A.). Verfahren zur Elektrolyse von Salzlösungen. — Patentierte im Deutschen Reiche vom 28. Dezember 1892 ab

Patentanspruch: Verfahren zur Elektrolyse von Salzlösungen, bei welchem die den einzelnen nebeneinander geschalteten elektrolytischen Zersetzungszellen zuströmenden Elektrizitätsmengen in der Weise geregelt werden, daß dem Salzgehalt der einzelnen Zellen ununterbrochen durchfließenden Elektrolyten entsprechende Widerstände in die Stromzuleitung für die einzelnen Zellen eingeschaltet werden.

Beschreibung: Parallel geschalteten Zellen werden regulierbare Widerstände (Fig. 27) vorgeschaltet, um den Stromdurchgang in jeder Zelle der jeweiligen Salzkonzentration anzupassen.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Widerstände wandeln nutzlos elektrische Energie in Wärme um. Ökonomischer und einfacher ist es, die Zellen gleich-

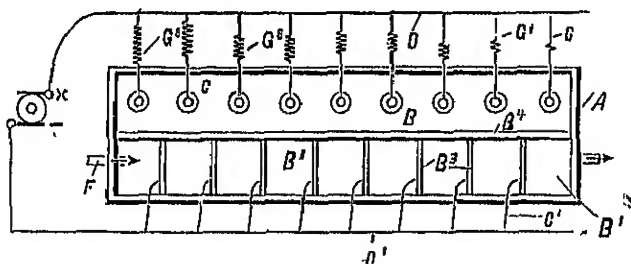


Fig. 27.

mäßig zu speisen, damit Stromdichte und Salzkonzentration überall dieselbe bleibt.

22. D.R.P. Nr. 73 651. Ausgegeben den 5. März 1894. **Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning** in Höchst a. M. Elektrolyse von Flüssigkeiten. — Patentierte im Deutschen Reiche vom 2. Mai 1893 ab.

Patentanspruch: Elektrolyse von Flüssigkeiten, dadurch gekennzeichnet, daß der zwischen den Elektroden eintretende Elektrolyt, eventuell auf der ganzen Breite der Elektrodenflächen, in zwei divergierende, nach der Anode bzw. der Kathode gerichtete Ströme verteilt wird, welche je auf den entgegengesetzten Seiten der Elektroden getrennt abgeführt werden.

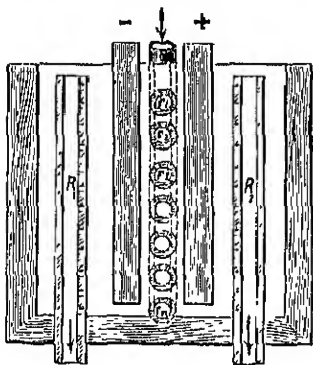


Fig. 28.

Die Speisung wird in den Zwischenraum zwischen den vertikalen Elektroden derart zugeführt, daß er sich in einer Ebene, die etwa so groß ist wie die Elektrodenfläche, in zwei divergierende, nach der Anode bzw. der Kathode gerichtete Ströme verteilt, welche je auf den entgegengesetzten Seiten der Elektroden getrennt abgeführt werden (Fig. 28).

Die Speisung kann durch ein Rohrsystem geführt werden und die Teilung in die beiden entgegengesetzt gerichteten Ströme kann erst beim Austritt aus dem gemeinsamen Rohr erfolgen, oder es wird die Speisung von vornherein durch zwei getrennte Rohrsysteme jeder Elektrode besonders zugeführt.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Die angestrebte Trennung ist nur bei lebhafter Zirkulation durchführbar, bei so großer Durchflußgeschwindigkeit der Speiselösung gewinnt man aber zu arme Laugen.

23. D.R.P.Nr. 73 662. Ausgegeben den 10. März 1894. **E. Straub** in Berlin. Verfahren zur Elektrolyse. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 23. Juli 1893 ab.

Patentansprüche: 1. Elektrolyse von Lösungen, gekennzeichnet durch die Tempeirung (Erwärmen bzw. Abkühlen) des Elektrolyten durch Erwärmung bzw. Abkühlung der Elektroden.

2. Zur Ausführung des durch Anspruch 1 gekennzeichneten Verfahrens:

a) die Anwendung hohler Elektroden oder

b) die Anordnung der Elektroden in der Weise, daß ihre an der Elektrolyse nicht teilnehmende Seite durch Tempeirermittel irgendwelcher Art erwärmt bzw. gekühlt wird.

Beschreibung: Die einfache Art der Anordnung ist wohl aus den Ansprüchen unmittelbar verständlich.

Ausübung: unbekannt

Diskussion: Anmelder beabsichtigt, die Heizung einfacher zu gestalten, als es bei der Anordnung eigener Heizvorrichtungen der Fall ist, der Gewinn dürfte kein großer sein. Bei der Chlорidelektrolyse kann seine Anordnung wohl nur auf die Heizung der Kathoden beschränkt werden.

24. D.R.P.Nr. 73 964. Ausgegeben den 10. März 1894. **Societe Outhenin Chalandre Fils et Cie** in Paris. Elektrolytischer Apparat. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 20. August 1893 ab.

Patentanspruch. Ein aus zwei ineinander gesetzten wasserdichten Behältern bestehender elektrolytischer Apparat, gekennzeichnet durch schräg durch den inneren Behälter hindurchgehende, an beiden Enden offene und als Diaphragmen dienende Röhren aus Ton oder einem anderen geeigneten Material, in welchen die Kathoden derart angeordnet sind, daß durch einen sich gegen das Ende der Röhre stützenden Bugel ein Bolzen geht, der mittels eines Hakens in einen Schlitz der Kathode eingreift und so die letztere festhält, während die Anoden zwischen den Diaphragmen in den inneren Behälter hineingehängt sind.

Beschreibung: Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf einen Apparat, der hauptsächlich für die Elektrolyse von Chlornatrium behufs gleichzeitiger Gewinnung von Ätznatron und Chlor dient. Dieser Apparat kann natürlich auch bei der elektrolytischen Behandlung jedes anderen Stoffes benutzt werden.

In den vorliegenden Figuren zeigt:

Fig. 29 eine Seitenansicht des Apparates, teilweise im Schnitt;

Fig. 30 stellt denselben im Querschnitt dar;

Fig. 31 ist eine Ansicht von oben mit teilweise entferntem Deckel;

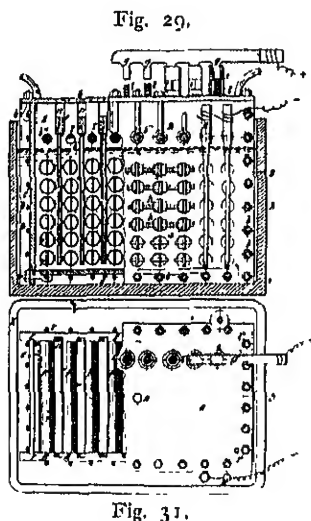


Fig. 29.

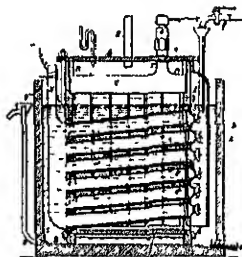


Fig. 30.

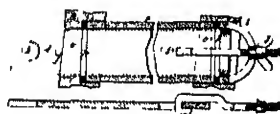


Fig. 32.

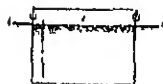


Fig. 33.

Fig. 32 zeigt die Anordnung der zur Verwendung kommenden Röhren;

Fig. 33 veranschaulicht einen Salzbehälter.

Der den eigentlichen Apparat umschließende wasserdichte Kasten *K* (Fig. 29 und 30) muß aus einem Material hergestellt sein, welches durch die in dem Kasten befindliche Flüssigkeit nicht angegriffen wird, oder er muß durch Bestreichen mit geeignetem Firniß dagegen geschützt werden. Die Abmessungen des Kastens *K* sind etwas größer als die des inneren Behälters für die Anoden und Kathoden und richten sich im übrigen nach dem Umfang der Fabrikation, welcher auch die Zahl der Apparate bestimmt, welche hintereinander oder parallel geschaltet sein können. Die Kathoden

bestehen aus Metall, z. B. aus Eisen, das durch den Elektrolyten nicht angegriffen wird.

Der innere Behälter besteht, abgesehen von mehreren darin angebrachten Öffnungen, von denen weiter unten die Rede sein wird, aus einem wasserdichten Kasten, dessen Seitenwandungen mittels Metallbolzen befestigt und aus Kautschuk, Glas, Porzellan oder Ton hergestellt sind. Die beiden Seitenplatten *A* und *B* sind mit Durchbohrungen *o* und *o*¹ (Fig. 32) versehen. Auf den inneren Oberflächen dieser Platten sind Nuten *r* angebracht, welche zur Aufnahme der Wände *C* und *D* und des Bodens *F* dienen (Fig. 31). Außerdem sind in den Platten *A* und *B* Löcher zur Aufnahme von Schraubenbolzen *b* angebracht, mittels deren der Behälter befestigt ist. Die Fugen des letzteren sind mittels Gummi oder dergleichen abgedichtet. Die Befestigung kann auch auf andere Weise erfolgen, doch müssen die Bolzen stets außerhalb des, für die Anoden bestimmten Behälters angeordnet sein. Auch kann man je nach dem Material, aus welchem die Platten *A* und *B* hergestellt sind, dieselben im oberen Teil durch Rohren *T* (Fig. 29) durch welche mit Muttern *b*'' versehene Schraubenbolzen gehen, versteifen (Fig. 30). Zwischen den Endflächen jedes Rohres *T* und der Oberfläche der Platten *A* und *B* sind Gummiringe eingefügt, welche die Gase oder die Flüssigkeit im Anodenbehälter verhindern, in das Innere der Rohren *T* (welche auch aus Hartgummi, Porzellan, Glas oder dergleichen bestehen) einzudringen und die Bolzen *b*'' anzugreifen. Der ebenfalls aus Hartgummi, Porzellan, Glas usw. hergestellte Deckel *G* schließt den Anodenbehälter mit Hilfe von Gummi oder Mastix hermetisch ab. Das Ganze wird mittels außen liegender Bolzen gehalten, welche unter die vier Wände des Behälters herumgreifen können, oder auch nur um die Wände *A* und *B*, während sie an den Wänden *C* und *D* um die vorderen Bolzen *b b* greifen. Man kann die Bolzen auch in anderer Weise anbringen, immer jedoch außerhalb des Behälters.

Von den in den Platten *A* und *B* angebrachten Öffnungen *o* und *o*¹ entsprechen sich je zwei gegenüberliegende. Ihre gemeinschaftliche Achse ist wenig gegen die Horizontale geneigt (Fig. 30 und 32). Diese Öffnungen nehmen die aus zylindrischen Porzellanrohren *P* von geeigneter Stärke und Porosität, mit rundem oder flachem Querschnitt, bestehenden Diaphragmen auf, welche an beiden Enden offen sind (Fig. 32).

Jede der porösen Röhren *P* wird in eine der Öffnungen *o* eingeführt, deren Durchmesser um ein Geringes größer ist, als der

der Röhren. Letztere ruhen auf einem weichen Gummiring R^1 , der in der Öffnung o^1 der Platte B angebracht ist. Ein zweiter Gummiring R liegt auf dem anderen Ende der Röhre P in der Öffnung o der Platte A . Auf diesen Ring stützt sich ein hufeisenförmiger Bügel, durch dessen Mitte ein mit Haken versehener Bolzen S geht, der in die, im Innern der Röhre P angebrachte Kathode eingreift. Mittels der auf dem Bolzen S befindlichen Flügelmutter wird die ganze Vorrichtung gegen den Lagerhals der Öffnung o^1 angedrückt, um auf diese Weise die Gummiringe leicht zusammenzupressen und so die Enden der Röhren gegen die Wandungen des Behälters abzudichten. Auf diese Weise ist die in dem Behälter für die Anoden enthaltene Flüssigkeit von der in dem äußeren Kasten K befindlichen völlig getrennt. Der elektrische Kontakt ist durch die Porosität der Diaphragmen gesichert. Die Röhren liegen völlig in dem Elektrolyten und können nötigenfalls leicht ausgewechselt werden. Die röhrenförmige Anordnung der Diaphragmen ist von Vorteil für ihre Festigkeit und Dauerhaftigkeit, welche auch durch Vergrößerung ihrer Oberfläche vermehrt werden kann, die es erlaubt, ihnen eine geringere Porosität zu geben, ohne daß der elektrische Widerstand größer wird.

Die Anoden I sind zwischen je zwei Reihen der porösen Röhren angeordnet (Fig. 29) und bestehen aus Stäben oder Platten, welche in einem Kopfstück U aus Blei (Fig. 30) versenkt sind. Das Kopfstück U ruht mit seinen über die Anoden etwas hervorragenden Enden in Aussparungen n der Platten A und B (Fig. 29 und 30). Die Bleistücke U liegen über der Flüssigkeit. Durch Bestreichen mit geeignetem Firniß werden die Kopfstücke gegen die Einwirkung der Gase in dem Anodenbehälter geschützt. Jede Anode ist außen mit einer Vorrichtung zur Stromaufnahme versehen. Dieselbe besteht aus einem kupfernen Schraubenbolzen l , der teilweise in das bleierne Kopfstück U versenkt ist und durch den Deckel G hindurchragt. Gegen den Deckel ist der Bolzen durch einen weichen Gummiring abgedichtet. Um hier absolute Dichtigkeit zu erzielen, wird der Ring durch eine auf den Bolzen l aufgeschraubte Mutter e , deren Gestalt aus Fig. 29 ersichtlich ist, angepreßt. Die Mutter dient zugleich als Klemmschraube, und ein gewisses Spiel zwischen dem Ende des Bolzens und dem oberen Boden der Mutter erlaubt, den Gummiring fest anzupressen. Zur Aufnahme des Stromes läuft jede Mutter e oben in einem Napf aus, der mit Quecksilber gefüllt ist (Fig. 29) und in welchen einer der Ansätze y einer Stange hineintaucht. Letztere empfängt den Strom von der Dynamomaschine

und gibt ihn auf dem Wege des Quecksilbers, der Muttern e , der Bolzen t an die Anoden ab. Diese Anordnung gestattet, jederzeit die Verbindungsstellen auf ihre Unversehrtheit zu prüfen. Letztere befinden sich alle in einer Reihe auf der entgegengesetzten Seite, wie die Verbindungen der Kathoden mit der Stromquelle. Die Kathoden sind Streifen oder Platten aus Eisen oder dergleichen von geeignetem Querschnitt und mit einem in Fig. 32 punktiert gezeichneten Ausschnitt bei J versehen. Dieselben liegen ihrer ganzen Ausdehnung nach parallel mit den Anoden. Ihre Breite ist ein wenig geringer als die lichte Weite der Röhren P , in welchen sie frei liegen; in diese werden sie durch die Öffnungen o der Platte A eingeführt. Die Kathoden greifen mit ihrem gabelförmigen Ende frei um die Bolzen h , Fig. 29 und 32. Durch das in der Kathode befindliche kleine Loch j wird ein Splint gesteckt, der sich gegen die Außenseite von B stützt, wenn man die Schraube S anzieht, um die Diaphragmen zu befestigen. Der Hakenbolzen S greift in einen Schlitz S' der Kathode ein. Auf diese Weise wird der ganze Druck auf die Platte B übertragen. Jede Kathode kann leicht ausgetauscht werden.

Die Verbindung der Kathoden mit dem entsprechenden Pol der Dynamomaschine erfolgt mittels der Schraubenspindeln h , welche vor der Platte B gegenüber den horizontalen Reihen der Röhren P parallel angeordnet sind. Jede dieser Spindeln ist mit einer Anzahl von aufgeschraubten Ringen und Muttern versehen, und zwar entspricht die Zahl derselben der Zahl der der betreffenden Spindel gegenüberliegenden Kathoden. Die Ringe und Muttern werden so aufgeschraubt, daß zwischen denselben und der Kathode ein genügender Zwischenraum bleibt, um die Kathoden in der beschriebenen Weise einführen zu können. Erst nachdem die Kathoden befestigt sind, preßt man die Muttern und Ringe gegen das gabelförmige Ende der Kathoden (Fig. 29). Alle horizontalen Spindeln h sind mit einem gemeinschaftlichen Konduktor verbunden, der an den entsprechenden Pol der Dynamomaschine angeschlossen ist.

Man kann die Anordnung auch so treffen, daß man die Kathoden einer horizontalen oder einer vertikalen Reihe aus einem Stück herstellt, derart, daß sie mit ihrem durch die Platte B hindurchragenden Ende durch ein Stück verbunden sind, dessen aus der Flüssigkeit herausragendes Ende M mit dem entsprechenden Pol der Dynamomaschine verbunden ist. Jede auf diese Weise verbundene Kathodenreihe gleicht so einem Kamm, dessen Zinken durch die in den Röhren P liegenden Kathoden gebildet werden

(Fig. 29 und 30). Wenn die Kathoden aus einem Stück hergestellt werden, so werden sie durch die Öffnung o^1 der Platte B eingeführt. Hierbei werden die Löcher j mit den Splinten überflüssig, da die Kathoden sich mit dem erweiterten Verbindungsstück gegen die Platte B stützen, wenn die Schrauben S angezogen werden; diese sind dann in derselben Weise wie im ersten Falle angeordnet. In beiden Fällen bildet die Anordnung der Anoden und Kathoden ein Ganzes, das aus dem äußeren Kasten K zwecks Reinigung usw. herausgenommen werden kann.

Durch den Deckel G geht das Gasabführungsrohr II . Auch kann ein Thermometer, ein Manometer, ein Flüssigkeitsstandanzeiger usw. angebracht werden.

Um in dem Elektrolyten stets einen bestimmten Konzentrationsgrad zu erhalten, läßt man denselben durch einen aus Glas, Porzellan oder dergleichen verfertigten Salzbehälter (Fig. 33) in der Richtung der Pfeile hindurchfließen.

Dieser Behälter ist durch eine vertikale, bis zu einem durchlöcherichten zweiten Boden herabreichende Scheidewand in zwei ungleiche Abteilungen zerlegt und durch einen mittels Wasser abgedichteten Deckel hermetisch verschlossen. Die Flüssigkeit tritt durch das Rohr 1 ein und fließt durch das Rohr 2, nachdem sie den Raum a passiert hat, in welchem sie ihren Salzgehalt vermehrt, in den Anodenbehälter weiter. Um eine Ansammlung von Gasen in dem freien Raum des Behälters zu verhindern, steht derselbe mit dem Rohr II in Verbindung.

In folgendem soll die Wirkungsweise des Apparates bei der Elektrolyse von Chlornatrium beschrieben werden.

Zerlegt man dieses Salz auf elektrischem Wege, so erhält man. 1. eine Lösung von reinem Ätznatron, welche frei von Chlornatrium ist; 2. Chlor, Chlorverbindungen und Sauerstoff, welche zur Herstellung von Chlorkalk dienen. Der Kasten K und der Anodenbehälter werden bis zu gleicher Höhe gefüllt, und zwar der letztere mit einer gesättigten Salzlösung so weit, daß die röhrenförmigen Diaphragmen bedeckt sind, ohne daß jedoch die Kopfstücke der Kohleanoden von der Flüssigkeit bespült werden. Der Kasten K wird mit gewöhnlichem Wasser gefüllt, dem, um den Widerstand bei Beginn zu vermindern, etwas Natron zugesetzt werden kann. Schließt man jetzt den Strom, so geht die Zerlegung des Salzes in seine Elemente sofort vor sich. An den Kathoden entwickelt sich Wasserstoff unter Bildung von Ätznatron. Wenn die Natronlösung den gewünschten Grad erreicht hat, wird sie

durch das Rohr x abgelassen und gewöhnliches Wasser durch Q eingeführt (Fig. 30). Die geneigte Lage der Diaphragmen erleichtert die Entwicklung des Wasserstoffs, welche fast ausschließlich auf der Seite der Platte A vor sich geht. Um den Wasserstoff nötigenfalls zu sammeln, ist an der Platte A eine in die Flüssigkeit hineintauchende Scheidewand R (Fig. 30) befestigt, welche über alle Rohröffnungen o reicht. Diese Scheidewand bildet mit der Platte A gewissermaßen eine Kammer, aus welcher das Gas auf irgend eine Weise entfernt werden kann.

An den Anoden entwickelt sich Sauerstoff aus dem Wasser und Chlor aus dem Salz. Diese Gase entweichen durch das Rohr H nach einem Absorptionsbecken, welches Kalkhydrat in Pulverform oder Kalkmilch für die Herstellung von unterchlorigsaurem Kalk enthält. Die Entwicklung bleibt gleichmäßig, wenn man den Grad der Konzentration im Elektrolyten konstant erhält. Ebenso muß man den Stand der Flüssigkeit von Zeit zu Zeit wieder auf die richtige Höhe bringen.

Die Hauptvorteile des vorliegenden Apparates liegen darin, daß man Elektroden von großer Oberfläche bei großer Raumerparnis hat, daß die einzelnen Teile leicht ausgewechselt und repariert werden können, und daß eine vollige Trennung der Elemente erfolgt.

Ausübung. Das Verfahren wird von der Società Volta ausgeübt und steht gegenwärtig in einer größeren Anlage in Bussi (Italien) in Verwendung. Näheres darüber im II Teil.

25. D. R. P. Nr. 75033. Ausgegeben den 27. Juni 1894. **Emile Andreoli** in London. Elektrolytischer Apparat — Patentiert im Deutschen Reiche vom 20 Juni 1893 ab.

Patentanspruch. Ein elektrolytischer Apparat, bei welchem die Zellen gleichen Zeichens je an einem Ende unten und am entgegengesetzten Ende oben mit einer gemeinschaftlichen Verteilungskammer in Verbindung stehen, je die beiden Verteilungskammern der Zellen gleichen Zeichens unter sich durch eine Pumpe verbunden sind, und je die obere Kammer mit einer Ableitung für das in den Zellen entsprechenden Zeichens entwickelte Gas, sowie mit einer Ableitung für die Flüssigkeit, je die untere Kammer dagegen mit einer Zuleitung für die Flüssigkeit versehen ist.

Beschreibung. Die Zelle ist der Länge nach durch vertikale Scheidewände in Anodenkammern P und Kathodenkammern N geteilt. Je zwei parallele Querwände bilden an den beiden Enden

Kammern (Fig. 34), die ihrerseits durch je eine horizontale Scheidewand in eine kleinere untere (F , F') und eine größere obere (G , G') Abteilung getrennt werden.

Mit den zwischen den Längsscheidewänden in abwechselnder Folge nebeneinander liegenden Anoden- und Kathodenzellen P und N

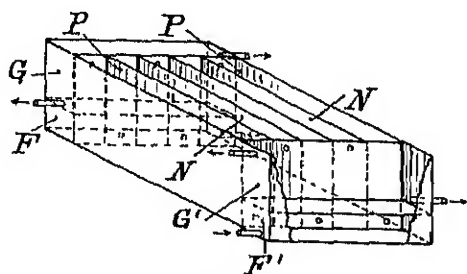


Fig. 34.

stehen nur je der obere Querraum der einen und der untere Querraum der gegenüberliegenden Seite in Verbindung. Jede Querkammer ist mit Zu- und Ablauf versehen. So fließt die Speiselösung durch G' in die Kathodenräume N , von diesen in

die untere Kammer F (oder umgekehrt), ebenso von G durch die Anodenräume P in die untere Kammer F' und wird von da abgeführt.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Eine Rohrverbindung ist ebenso einfach, die Zirkulation ist aber dann leichter zu kontrollieren.

26. D. R. P. Nr. 75917. Ausgegeben den 2. Juli 1894. **Thomas Craney** in Bay City (Michigan). Elektrolytischer Apparat. — Patentierte im Deutschen Reiche vom 9. Mai 1893 ab.

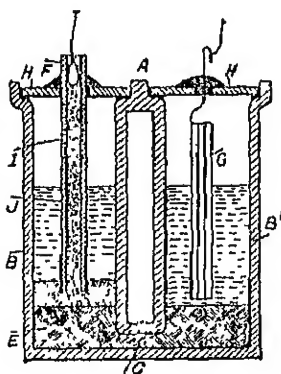


Fig. 35.

Patentansprüche 1. Elektrolytischer Apparat mit getrennten Abteilungen für Anode und Kathode, dadurch gekennzeichnet, daß der pulverförmige Anodenstoff, in welchem die mit dem gleichen Stoff gefüllte Anodenröhre mit der unteren Mündung nach Art der durch Patent Nr. 71674 geschützten Anode eingebettet ist, den von der durchlässigen Masse der elektrolytischen Scheidewand gebildeten Boden vollständig und unmittelbar bedeckt, so daß der lockere Anodenstoff eine Trennungsschicht zwischen beiden Abteilungen des Apparates bildet.

2. Eine Ausführungsform des unter 1 geschützten Apparates, bei welcher die Anodenröhre in dem oberen Teil mit Durch-

bohrungen behufs Abführung der in der Anode entwickelten Gase versehen ist.

Beschreibung: Eine Zelle wird durch eine nicht bis auf den Boden reichende Trennungswand in einen Anodenraum und einen Kathodenraum geteilt. Der Boden des Gefäßes wird bis über den unteren Rand der Trennungswand mit porösem Material gefüllt, das als Diaphragmamasse dient. Die Anode wird nach Art des D. R. P. 71674 (Seite 42) angeordnet, es entfällt aber diesmal das undurchlässige Gefäß *B*. Die Anodenmasse wird vielmehr direkt auf der porösen Bodenschicht ausgebreitet, damit sie eine besonders große wirksame Oberfläche darbietet.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Der Zellenwiderstand wird geringer, alle anderen Bedenken bleiben aber bestehen.

27. D. R. P. Nr. 75930. Ausgegeben den 21. Juni 1894. **A. Coehn** in Berlin. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Sauerstoff und den Halogenen — Patentiert im Deutschen Reiche vom 14. Juli 1893 ab.

Patentanspruch Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Sauerstoff und den Halogenen, gekennzeichnet durch die Anwendung einer wasserstoffaufnehmenden, aus Metall bestehenden Kathode, um dieselbe darauf in Primär- oder Sekundärbatterien zur Stromerzeugung zu verwenden

Beschreibung Als Wasserstoff okkludierendes Metall wird Blei genannt, das nach der Elektrolyse etwa in Schwefelsäure mit einer Anode aus Kohle oder dergleichen zu einem galvanischen Element verbunden werden soll

Ausübung unbekannt.

Diskussion Anmelder übersieht, daß die Elektrolyse mit Bleikathoden höheren Spannungsaufwand bedingt. Ganz abgesehen davon, daß ein stetes Auswechseln der Elektroden undurchführbar ist, daß dabei Säure und Alkali verloren geht, die Haltbarkeit der Apparatur leidet usw., ist schon deshalb ein nennenswerter Gewinn auch vom rein theoretischen Standpunkte nicht zu erwarten.

28. D. R. P. Nr. 76047. Ausgegeben den 7. Juli 1894. **James Hargreaves** in Farnworth-In-Widneß (Lancaster) und **Thomas Bird** in Cressington b. Liverpool (Lancaster, England). Elektrolyse von Salzlösungen. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 29. September 1893 ab

Patentanspruch: Verfahren zur Elektrolyse von Salzlösungen in der Weise, daß man den Kathodenraum, welcher von dem mit dem Elektrolyten erfüllten Anodenraum durch ein Diaphragma und eine an letzteres dicht anliegende oder mit ihr verbundene, durchbrochene Kathode getrennt ist, vom Elektrolyten frei hält, wobei das sich an der Kathode ansetzende Kathion durch Dampf, feuchte Luft oder solche Gase oder zerstäubtes Wasser von ihm abgelöst werden kann.

Beschreibung: Vorliegende Erfindung betrifft die elektrolytische Zersetzung von Chlor-, Jod- und Bromverbindungen, Nitraten und anderen Salzen und bezweckt eine möglichst vollkommene Trennung der Ionen voneinander und vom Elektrolyten, ferner eine Erhöhung der Reinheit der zu erhaltenden Produkte und die Ermöglichung einer wirksameren und geeigneteren Anordnung der zur Zeilegung dienenden Vorrichtungen.

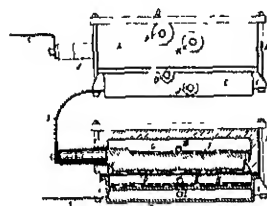
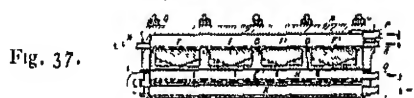
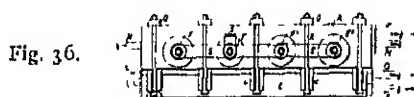


Fig. 39.

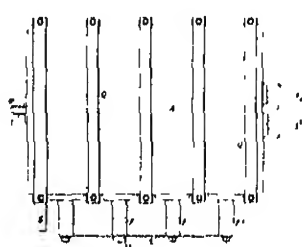


Fig. 38

In den vorliegenden Abbildungen stellt Fig. 36 die Seitenansicht einer der Erfindung gemäß angeordneten Vorrichtung dar; Fig. 37 ist ein dazugehöriger senkrechter Längenschnitt, Fig. 38 die Draufsicht, Fig. 39 zeigt teilweise im Querschnitt, teilweise in der Endansicht zwei zu einer Gruppe vereinigte Vorrichtungen.

Zur elektrolytischen Gewinnung von Alkali oder einer Verbindung des letzteren mit Hilfe der vorliegenden Erfindung dienen Vorrichtungen, welche aus einer Zelle oder einem Behälter bestehen, der ein poröses Diaphragma enthält, auf dessen einer Seite, nebengeordnet oder mit demselben verbunden, die Kathode aus feinem Drahtgewebe oder gelochtem Metall sich befindet, während die Anode und die zu zersetzende Lösung — z. B. Kochsalzlösung — sich auf der anderen Seite des Diaphragmas befinden. Diejenige

Abteilung der Zelle, in welcher die Kathode untergebracht ist, enthält keine Flüssigkeit mit Ausnahme jener geringen Mengen, welche durch das Diaphragma dringen oder als Dampf, Sprühregen und dergleichen zu dem Zwecke eingeführt werden, um die an der Kathodenfläche haftenden Teilchen des Kathions (des Natrons oder der entstandenen Verbindung des letzteren) zu entfernen, wobei die hierdurch entstehende Lösung aus der betreffenden Zellenabteilung entweder beständig oder nur von Zeit zu Zeit abgezogen wird.

Bei der in den Figuren dargestellten Vorrichtung ist AC eine zweiteilige Zelle oder ein Behälter, welcher das poröse Diaphragma D enthält, dessen der Anode entgegengesetzte Seite mit der aus feinem Drahtgewebe bestehenden Kathode E verbunden bzw. vereinigt ist. $F^1 F^1 F^2 F^3$ ist die aus mehreren Teilen bestehende Kohleanode und G die zu zerlegende Flüssigkeit, z. B. eine Kochsalzlösung. Der Teilraum H unter der Kathode E ist nicht von dieser Flüssigkeit erfüllt, sondern enthält Dampf, welcher durch die Rohrleitung J , den Bodenraum K und das Bogenrohr L zugeführt wird. M ist das Zuführungsrohr für die Soole oder andere zu zerlegende Lösung, N das Ausflußrohr für den ganz oder teilweise erschöpften Elektrolyten, O das Ausflußrohr für die das Kathion (das Ätznatron oder die entstandene Verbindung des letzteren) enthaltende Lösung aus dem Kathodenraum, P das Abzugsrohr für das sich im Anodenraum entwickelnde Chlor- oder andere Gas. Die Leisten Q und Bolzen R dienen zur Befestigung des Zellen- oder Behälterobertheiles am Unterteile. Ersterer wird vorteilhaft aus Steingut oder ähnlichem Material hergestellt, letzterer aus Metall in einem Stück gegossen und mit Ansätzen r zum Festhalten der Köpfe der Bolzen R versehen. S sind die Leitungen für den elektrischen Strom.

Während der Zersetzung des Elektrolyten G wird das Kathion (Ätznatron oder die entstandene Verbindung des letzteren) beständig durch den von den Rohren J und L zugeführten und an der Kathode E kondensierten Dampf von dieser abgespült. Die hierbei entstehende Lösung läuft durch das Rohr O ab.

Die von dem den Bodenraum K durchstromenden Dampf bewirkte Erhitzung des Bodens des mittleren oder Kathodenraumes H beschleunigt nicht nur die Wirksamkeit der Vorrichtung, sondern bewirkt überdies die Verdampfung der sich auf diesem Boden sammelnden Flüssigkeit. Der sich hierbei entwickelnde Dampf kondensiert sich wieder an der die Unterseite des Bodens der obersten

Kammer bildenden Kathode und dient zur Lösung und Wegwaschung des sich an ihr bildenden Kathions. Die Dampfzuleitung kann entweder beständig offen gehalten oder nur von Zeit zu Zeit geöffnet werden. Der Bodenraum K muß nicht notwendigerweise mit dem Kathodenraum H in Verbindung stehen, sondern es könnten statt des Bogenrohres L zwei Leitungen angeordnet sein, von denen die eine als Ableitungsrohr aus dem Bodenraum K , die andere als Zuleitungsrohr zu dem Kathodenraum H dient. Mit dem durch den Auslaß P entweichenden Chlor- oder anderen Gase wird in bekannter und üblicher Weise verfahren.

Statt des Dampfes kann man sich zur Beseitigung des Kathions von der Kathode auch des Wassers bedienen, welches strahlenförmig durch Mundstücke eingespritzt oder als Sprühregen eingeführt wird, wobei die Ansammlung von Flüssigkeit im Kathodenraum H hintangehalten werden muß. Oder man kann, wenn es vorteilhaft erscheinen sollte, Dampf und Wasser gleichzeitig zur Beseitigung des Kathions benutzen.

Es ist einleuchtend, daß die Gestalt der Zelle beliebig gewählt werden kann und daß die Kathode, statt wie im dargestellten Falle wagerecht zu liegen, auch senkrecht oder in geneigter Lage angeordnet sein könnte. Die Zelle kann auch eine zylindrische Form besitzen, in welchem Falle die Kathode das Diaphragma ringförmig umgibt. Die in den Figuren dargestellte Form ist aber immerhin als die vorteilhafteste zu betrachten, da flache Gefäße nicht nur eine ausgedehntere Arbeitsfläche bieten, sondern mit geringen Zwischenräumen übereinander angeordnet werden können, so daß sie verhältnismäßig wenig Raum beanspruchen.

Wenn die Zelle senkrecht geteilt ist, so wird das Diaphragma zweckmäßig von oben nach unten an Dicke zunehmen oder an Porosität abnehmen, damit die Wirkung des hydrostatischen Druckes ausgeglichen werde und die Durchlässigkeit überall die gleiche sei.

Statt Dampf oder Wasser kann ein Gas, wie etwa feuchte Luft, in dem Kathodenraum H zur Beseitigung des Kathions von der Kathode E in Wirksamkeit treten. Wenn die Gewinnung eines Karbonats (Alkalikarbonats) beabsichtigt ist, so wird man feuchtes Kohlensäuregas in den Raum H einleiten. Wenn die den elektrischen Strom liefernde Dynamo von einer mittels Verbrennung angetriebenen Maschine in Bewegung gesetzt wird, kann man die auf den Niederschlag an der Kathode E wirkende Kohlensäure den von der Maschine abgegebenen Verbrennungsprodukten entnehmen. Sind mehrere Zellen zu einer Gruppe vereinigt, so kann man die

von der Maschine abziehenden Gase durch die untersten Räume *K* leiten, damit sie den Boden des mittleren (Kathoden-) Raumes erwärmen, während eine bestimmte Menge dieser Gase in diesen mittleren Raum *H* selbst eingeleitet wird, wenn die Gewinnung von Karbonat beabsichtigt ist.

Soll statt des Karbonats Bikarbonat (Alkalibikarbonat) dargestellt werden, so kann die Erhitzung des Apparates unterbleiben, wobei die Menge des in den Kathodenraum *H* eingeleiteten Kohlendioxidgases entsprechend geregelt werden muß.

Ausübung: Die hier beschriebene horizontale Anordnung scheint keine Verwendung gefunden zu haben. In vertikaler Anordnung wird die Zelle noch in weiteren Patenten näher beschrieben und durchgebildet. Über die Ausführungsformen und die Anwendung siehe II. Teil.

20. D. R. P. Nr. 77349. Ausgegeben den 27. September 1894. **Thomas Craney** in Bay City (Michigan). Regulievorrichtung für den Ablauf der Zersetzungsprodukte aus elektrolytischen Apparaten — Patentiert im Deutschen Reiche vom 9. Mai 1893 ab.

Patentansprüche 1 Regulievorrichtung für den Ablauf der Zersetzungsprodukte aus elektrolytischen Apparaten, gekennzeichnet durch ein an einem Wagebalken aufgehängtes, auf ein bestimmtes Gewicht eingestelltes und in der biegsamen Überlaufleitung *OPR* eingeschaltetes Wagegefäß, welches entsprechend dem spezifischen Gewicht der ablaufenden Flüssigkeit sich hebt oder senkt und dadurch die Überlaufleitung unterbricht oder in Tätigkeit setzt

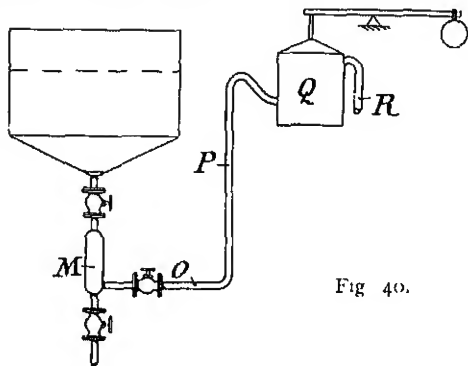


Fig. 40.

2 Eine Ausführungsform der unter 1 geschützten Vorrichtung, gekennzeichnet durch Einschaltung eines Absatzgefäßes in die Überlaufleitung.

Beschreibung. Aus der Zelle fließt die Kathodenlauge durch ein biegsames Rohr in ein Überlaufgefäß *R* (Fig. 40) über, das auf einem Wagebalken aufgehängt und für eine Flüssigkeitsfüllung von bestimmtem spezifischen Gewicht austariert ist. Ist die Lauge,

aus den Zellen kommt, spezifisch schwerer, so senkt sich
 iß und der Ablauf wird in Tätigkeit gesetzt, ist die Lösung
 h leichter, so wird das Gefäß gehoben und der Ablauf wird
 unterbrochen. *M* ist ein Absatzgefäß für Schlamm usw.
 isübung: unbekannt.

skussion: Automatisch kann diese Vorrichtung nur dann
 ßig funktionieren, wenn man stets bei gleicher Temperatur
 und Speiselösungen von konstantem spezifischen Gewicht
 et. Zwei Bedingungen, die schwerlich technisch erfüllt
 können.

. P. Nr. 78146. Ausgegeben den 19. November 1894. **F. Bell**
 Schaffhausen. Vorrichtung zur kontinuierlichen
 isung elektrolytischer Flüssigkeitszersetzungs-
 arate. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 31. Ok-
 r 1893 ab.

entanspruch: Eine Vorrichtung zur kontinuierlichen
 solcher elektrolytischer Flüssigkeitszersetzungsapparate,
 en die Elektioden durch eine Zwischenwand voneinander
 sind, darin bestehend, daß diese Scheidewand selbst oder
 einem kapillaren Gewebe oder einer ebensolchen Masse
 le Verlängerung derselben nach oben mit ihrem umge-
 Rande in ein über den Zersetzungsraum gelegenes, mit
 tolyt oder einer anderen zweckdienlichen Flüssigkeit durch
 chter und dessen nach aufwärts gebogene Verlängerung
 Gefäß eintaucht, aus welchem dieselbe das Elektrolyt
 sen Ersatzflüssigkeit ansaugt und bei entsprechender Re-
 des Flüssigkeitsstandes im Gefäß den Elektroden unter
 g von Kapillarität und Schwere in dem Maße zuführt, als
 olytische Apparat Flüssigkeit zersetzt.

chreibung: Das zylindrische Zersetzungsgefäß bildet die
 ode, eine zweite, gleichfalls zylindrische Elektrode, wird
 ch dazu im Inneren isoliert angeordnet, zwischen beiden
 und konzentrisch zu ihnen wird ein Asbestschlauch ein-
 d die Zwischenräume zwischen den Elektioden und dem
 werden beiderseits (1) mit Stahlspänen ausgefüllt. Der
 us Asbestgewebe ragt aus der Zelle oben heraus, wird
 oberen Ende nach außen umgekrempelt und diese Krempe
 in Gefäß, in welchem sich die Speiselösung befindet, die
 illwirkung des Schlauches in das Zersetzungsgefäß ge-

von D
 auf.
 ist, e
 auch i

31. D.
 C
 si
 R

I
 für das
 daß al
 verbur
 Rand
 ragen
 einzeln
 abwech

Anord
 bindun
 sehen

I
 werden
 derglei
 mit un
 den M
 Chlor
 die An
 hals
 Glocke
 angeor
 wechse
 Niveau
 Schlan
 zu flie
 Kathoc
 E
 Badgef
 Abteil

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Der Vorschlag, die Zellen durch Kapillarwirkung von Dochten zu speisen, tritt in der Patentliteratur noch mehrmals auf. Abgesehen davon, daß solche Speisung ganz unkontrollierbar ist, empfiehlt sie sich nicht, weil viel festes Salz dabei ausblüht, auch in den Kapillaren auskristallisiert usw.

31. D. R. P. Nr. 78539. Ausgegeben den 15. Dezember 1894. **Thomas Craney** in Bay City. Apparat zur elektrolytischen Zersetzung von Salzlösungen. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 9. Mai 1893 ab. (Zusatz zum D. R. P. 73637.)

Patentansprüche: 1. Bei einem elektrolytischen Apparat für das durch Patent Nr. 73637 geschützte Verfahren die Anordnung, daß alle Zellen unten durch einen Boden aus durchlässiger Masse verbunden sind, wobei die Zellenzwischenwände mit ihrem unteren Rand dergestalt abwechselnd in den durchlässigen Boden hineinragen oder über demselben liegen, daß die Flüssigkeit in den einzelnen Zellen sich unabhängig von der Durchlässigkeit des Bodens abwechselnd auf- und niederbewegt

2. Bei dem unter 1 angegebenen elektrolytischen Apparat die Anordnung glockenförmiger Zellen, die für den Zweck der Verbindung aller Zellen miteinander unten mit Aussparungen versehen sind.

Beschreibung. Anoden der Konstruktion des D. R. P. 71074 werden auf einer porösen Lage aus Ton, Sand, Glas, Asbest oder dergleichen, die auf den Zellenboden gestreut ist, angeordnet und mit unten offenen Glocken aus Steinzeug oder anderem entsprechenden Material (die mit Abzugsrohr für das Chlor versehen sind) derart bedeckt, daß die Anodenzuführung durch den Glockenhals reicht. Zwischen den einzelnen Glocken werden vertikale Scheidewände



Fig. 11

angeordnet, welche das Bad in mehrere Zellen teilt, sie reichen abwechselnd bis in die Diaphragmenschicht oder enden unter dem Niveau der Flüssigkeit, so daß der Elektrolyt gezwungen wird, im Schlangenwege bald über die Scheidewand, bald unter dieselbe zu fließen (Fig. 41). Die Scheidewände können gleichzeitig die Kathoden bilden.

Es wird noch eine zweite Anordnung beschrieben, in der das Badgefäß der Länge nach durch eine Trennungswand in zwei große Abteilungen geschieden wird, von denen die eine alle Anoden ent-

hält und die zweite wiederum durch (Quer-)Scheidewände in Unterabteilungen zerlegt ist.

Die Trennungswand reicht nicht bis ganz auf den Filterboden, die Querabteilungen sind wieder so angeordnet, daß der Elektrolyt der Reihe nach durch alle Kathodenkammern fließen muß.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Das beschriebene Verfahren ist interessant, weil es sich dem Glockenverfahren bereits nähert. Leider ist die Anordnung der Zirkulation selbst in der zweiten Modifikation nicht sehr glücklich.

Die bereits im D. R. P. Nr. 73637 vorgeschlagenen Pulverdiaphragmen sollen hier wieder verwendet werden.

32. D. R. P. Nr. 79658. Ausgegeben den 9. Februar 1895. **Thomas Craney** in Bay City (County of Bay, State of Michigan). Elektrolytischer Zersetzungsapparat. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 22. Mai 1894 ab.

Patentanspruch: Elektrolytischer Zersetzungsapparat, bei welchem die aus einem Drahtgeflecht oder dergleichen bestehende, in Form eines flachen Behälters ausgeführte Kathode ein wesentlich ebenso gestaltetes Diaphragma und das auf letzterem ruhende, als Anode dienende Kohlenpulver trägt, dem der Strom nach der durch Patent Nr. 71674 geschützten Art zugeführt werden kann.

Beschreibung: In einem rechteckigen Gefäß wird eine horizontale etwa schalenförmige Kathode (siehe Figur zum Brit. Pat. 9949 vom Jahre 1894) aus Drahtgewebe angeordnet, sie trägt ein Diaphragma aus Asbest oder aus Asbestfasern oder aus Pulvern, Sand usw., auf welchem das als Anode dienende Kohlepulver unmittelbar aufgelagert ist. Die Stromzuführung zu den Anoden ist dieselbe wie früher (siehe D. R. P. 71674, Seite 42). Anoden- und Kathodenraum besitzen getrennten Zu- und Ablauf (*O*, *O* resp. *R*, *R'*). Die Lösung fließt durch mehrere Anoden- oder Kathodenräume hintereinander.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Konstruktiv ist diese Zelle weit besser ausgebildet wie die früheren desselben Erfinders. Leider ist ein erfolgreiches Arbeiten in derselben durch die unzweckgemäße Zirkulation sowie durch die unglückliche Anordnung der Anoden vereitelt worden.

33. D.R.P.Nr.80735. Ausgegeben am 26. März 1895. **Dr. C. Hoepfner** in Gießen. Elektrolytische Erzeugung von Chlor. — Patentierte im Deutschen Reiche vom 28. November 1891 ab.

Patentansprüche: 1. In weiterer Ausbildung des durch Patent Nr. 30222 geschützten Verfahrens die elektrolytische Zersetzung von Salzsäure oder Chloriden unter Anwendung von Kupferchlorid in der Kathodenlauge, wobei eine Reduktion zu Kupferchlorür erfolgt, welches in Lösung bleibt, entsprechend der Lösungsfähigkeit der vorhandenen Salzsäure und Chloride, verbunden mit der Regenerierung bzw. Umwandlung dieses erzeugten gelösten Kupferchlorürs zu Kupferchlorid durch Einwirkung von Luft oder Sauerstoff in Gegenwart von Säure, um so einen Kreisprozeß zu ermöglichen.

2. Eine Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1 zur Herstellung von Jod oder Brom in der Weise, daß man bei dem Verfahren nach Anspruch 1 die in Anspruch 1 genannte Salzsäure bzw. Chloride durch die entsprechenden Brom- oder Jodverbindungen ganz oder teilweise ersetzt

Beschreibung: Zur Beseitigung der kathodischen Polarisation wird, wie im Patent 30222 (Seite 15), ein kathodischer Depolarisator angewandt, als Depolarisator soll diesmal eine Kupferchloridlösung dienen. Es entsteht an der Kathode Kupferchlorür, das in der starken Kochsalzlösung (auch in der alkalischen?) in komplexer Form gelöst bleiben soll. Außerhalb der Zelle wird es durch einen Luftstrom wieder oxydiert, in die Zelle zurückgeführt usw.

Ausübung unbekannt.

Diskussion. siehe Diskussion 3, Seite 10

34. D.R.P. Nr. 81702. Ausgegeben den 14. Juni 1895. **Hermann Thofehn** in Paris. Elektrolytischer Apparat — Patentierte im Deutschen Reiche vom 4. Februar 1894 ab

Patentanspruch: Elektrolytischer Apparat, gekennzeichnet durch Anordnung eines, zwischen den übereinander liegenden Anoden und Kathoden eingeschalteten Schirmes, welcher einen Teil der an der unteren Elektrode entwickelten Gase zur direkten Ableitung abfängt, zur Regelung des Mischungsverhältnisses der an der Anode und der Kathode sich bildenden Gase

Beschreibung. erübrigt sich.

Ausübung. unbekannt.

Diskussion: Es wird nicht angegeben, für welche Art der Elektrolyse die Zellen dienen sollen. Der Zweck der getroffenen Anordnung ist schwer zu erraten.

35. D. R. P. Nr. 81893. Ausgegeben den 25. Juni 1895. **Paul Léon Hulin** in Modane (Savoyen). Elektrolyse von Salzen unter Anwendung von Filterelektroden. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 12. Dezember 1893 ab.

Patentanspruch: Verfahren zur Elektrolyse von Salzen, darin bestehend, daß man den Elektrolyt gegen eine Seite einer porösen Elektrode drückt oder sich drücken läßt, welche aus einem einheitlichen, gleichzeitig leitenden und filtrierenden Körper besteht, derart, daß die zu gewinnenden flüssigen oder gelösten Produkte durch die Poren dieser Elektrode hindurch auf die andere Seite dieser Elektrode gelangen, welches Verfahren für Anoden oder Kathoden oder für beide anwendbar ist.

Beschreibung: Die Elektroden bilden vertikale Seitenflächen der Zelle und sind porös. Die Speiselösung wird in der Mitte eingeführt, die Lösung dringt durch die Filterelektroden und tritt an den Außenseiten aus.

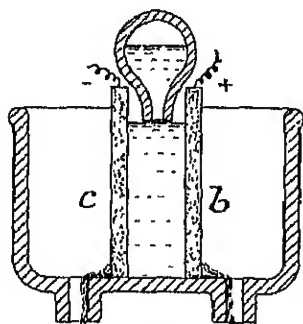


Fig. 42.

Ausübung: Das Verfahren wurde probeweise in Mondane angewendet, aber bald aufgelassen.

Diskussion: Die Idee, den Elektrolyten im Gegenstrom durch die Elektrode zu führen, um der Ionenwanderung entgegenzutreten, ist durchaus richtig und originell, sie ist fast gleichzeitig von Hulin und von Hargreaves und Bird, wahrscheinlich unabhängig voneinander, verfolgt worden. In ihrer Ausführung waren die letztgenannten Erfinder viel glücklicher, die Zelle Hulin's weist manche Mängel auf. Es ist ja unzuweckmäßig, den Elektrolyten auch der Anode entgegenzuführen oder gar durch die Anode hindurchtreten zu lassen, die Anwendung poröser Elektroden bringt zu viel Unzuträglichkeiten mit sich, von denen einige bereits S. 43 gestreift wurden. In vorliegender Anordnung dürfte die Haltbarkeit der Elektrodenwände viel zu wünschen übrig lassen. Es ist viel vorteilhafter, kompakte Elektroden mit nichtleitenden Diaphragmen zu Filterelektroden zu verbinden.

36. D. R. P. Nr. 83527. Ausgegeben den 3. Oktober 1895 **James Hargreaves** in Farnworth-In-Widnes (Lancaster) und **Thomas Bird** in Cressington bei Liverpool (England) Apparat zur Ausführung der durch Patent Nr. 76047 geschützten

Elektrolyse von Salzlösungen. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 23. Dezember 1893 ab. (Zusatz zum Patente Nr. 76047 vom 29. September 1893.)

Patentansprüche: 1. Zur Ausführung des durch Patent Nr. 76047 geschützten Verfahrens eine den Elektrolyten enthaltende Zelle, in welche die eine Elektrode eintaucht, während zwei freiliegende, gleichartige Elektroden der entgegengesetzten Polarität den Elektrolyten nach außen in der durch das Hauptpatent geschützten Weise begrenzen.

2. Die Vereinigung mehrerer Zellen der durch Anspruch 1 geschützten Art zu einem elektrolytischen Apparat in der Weise, daß zwischen den einzelnen Zellen, eventuell auch vor der ersten und hinter der letzten Zelle, Sammelkammern *D* angeordnet sind, in welche das an den parallelen, freiliegenden gleichartigen Elektroden sich bildende bzw. abscheidende Produkt übertritt.

Beschreibung. Nach dem durch D. R. P. Nr. 76047 geschützten Verfahren werden Salzlösungen in der Weise elektrolysiert, daß man denjenigen Raum, welcher von dem mit dem Elektrolyten erfüllten Anodenraum durch ein Diaphragma und eine an letzterem dicht anliegende oder mit ihm verbundene durchbrochene Kathode getrennt ist, vom Elektrolyten freihält, wobei das sich an der Kathode ansetzende Kathion durch Dampf, feuchte Luft oder solche Gase oder zerstaubtes Wasser von ihm abgelöst werden kann.

Vorliegende Erfindung betrifft nun elektrolytische Apparate, welche zur Zersetzung von Chloriden, Jodiden, Bromiden, Nitraten und anderen Salzen entsprechend dem Verfahren des Hauptpatents bestimmt sind, und hat den Zweck, die Herstellung bzw. Konstruktion solcher Apparate zu verbilligen, die Ausführung des genannten Verfahrens bequemer und vorteilhafter zu gestalten und den Apparaten selbst eine gedrungene massive Anordnung zu geben. Es ist zu bemerken, daß zur Ausführung des Verfahrens des Hauptpatents bereits Elektroden vorgeschlagen sind (s. Patent Nr. 81803), welche aus einem einheitlichen, gleichzeitig leitenden und filtrierenden Körper bestehen, während bei vorliegender Erfindung, wie aus nachstehender Beschreibung erkenntlich ist, die freiliegenden Elektroden mit dem Diaphragma allerdings dicht vereinigt sind, aber immerhin noch von diesem unterschieden werden können. Ein dementsprechend eingerichteter elektrolytischer Apparat ist durch Fig. 43. im senkrechten, durch Fig. 44 im wagerechten Schnitt nach *x-x* der Fig. 43 veranschaulicht.

Der neue elektrolytische Apparat ist senkrecht angeordnet und enthält eine Anzahl in den Elektrolyten eingetauchter Elektroden A — Anoden oder Kathoden — und eine andere Anzahl freiliegender Elektroden B — Kathoden oder Anoden —. Das Gehäuse des Apparates wird zweckmäßig aus Endwänden C^1, C^2 , Zwischenrahmen C und Zellenwandrahmen e, e^1, e^2, e^3 gebildet, welche zweckmäßig mittels Bolzen zusammengehalten werden.

Wenn die Elektroden, wie bei vorstehendem Beispiel, parallel geschaltet sind, so können die Endwände und Zwischenrahmen

Fig. 43.

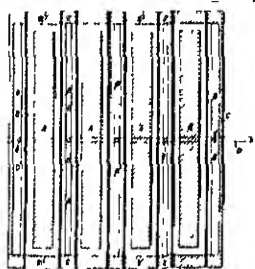
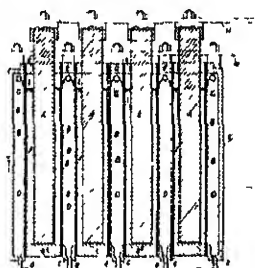


Fig. 44.

aus Gußeisen oder einem anderen Metall bzw. leitenden Material gefertigt sein und die Zellenwandrahmen e, e^1, e^2, e^3 aus Schiefer, Glas oder einem anderen Nichtleiter; die freiliegenden Elektroden B und die damit vereinigten Diaphragmen B^1 werden zwischen den verschiedenen Gehäuseteilen festgehalten. Die Elektroden können jedoch auch hintereinander geschaltet werden, und zwar derart, daß die Anode (ausgenommen diejenige, welche an die elektrische Leitung angeschlossen ist) mit der zu der nächst vorhergehenden Anode gehörigen Kathode verbunden ist; in diesem Fall ist es notwendig, die Zwischenrahmen und Endwände aus nichtleitendem Material herzustellen.

Die einzelnen Teile sind vorteilhaft in folgender Weise angeordnet. Die Endwand C^2 begrenzt eine Sammelkammer D für das erzeugte Produkt, welche nach der anderen Seite hin durch eine vertikale Elektrode B abgeschlossen ist. Letztere ist nach der entgegengesetzten Elektrode zu mit einem durchlässigen Diaphragma verbunden. Die nächste Kammer oder elektrolytische Zelle B' , welche wie alle Kammern oder Abteilungen bei vorliegendem Beispiel rechteckig gestaltet ist, wird durch einen Zellenrahmen e, e^1, e^2, e^3 umschlossen und enthält den Elektrolyten F . Die eingetauchte Elektrode A ist durch eine in der Rahmendecke e angeordnete entsprechende Öffnung hindurchgeführt. Zur Einführung des Elektrolyten und Ableitung entstehender Gase sind in diesen Zellen geeignete Öffnungen vorgesehen, von welchen in Fig. 43 je eine als

punktierter Kreis angedeutet ist. Die andere Seite der Kammer E ist durch ein anderes durchlässiges Diaphragma B^1 mit daran angeschlossener Elektrode B gegen eine weitere Sammelkammer D abgegrenzt, welche von einem Zwischenrahmen C umschlossen und gegen die nachfolgende, mit Elektrolyten F gefüllte Zelle E durch Elektrode B und Diaphragma B^1 abgegrenzt ist usw., bis der Apparat ähnlich wie durch Endwand C^x durch eine symmetrische Endwand C^1 nach der entgegengesetzten Seite hin geschlossen ist. Ein solcher Apparat umfaßt eine Anzahl von Zellen E , welche mit dem Elektrolyten F gefüllt sind und in diesen eingetauchte Elektroden A enthalten, und eine um eins vermehrte Anzahl von Sammelkammern D für das an den parallelen Elektroden B erhaltene Produkt. Die Zellen und die Sammelkammern sind abwechselnd angeordnet. Leitungen HH^1 vermitteln die Verbindung der Elektroden mit der Stromquelle.

Sobald das Produkt in Form einer Lösung erhalten wird, sammelt sich dasselbe nicht in den Sammelkammern D an, sondern verläßt dieselben sofort durch die Auslaßrohre d und gelangt in die Hauptableitung D^1 .

In die Sammelkammern D werden zweckmäßig Flüssigkeitsstrahlen oder Sprühregen (f) eingeführt, um die freiliegenden Elektroden abzuwaschen bezw. von denselben die ausgeschiedenen Stoffe zu entfernen, zu gleichem Zweck kann man auch Dampf, Luft oder irgend ein Gas anwenden.

Der Apparat kann auch mit nur einer einzigen Elektrolytzelle E und zwei Sammelkammern D zu jeder Seite derselben ausgestattet sein, in welchem Fall der Apparat zwei Endwände (C^x, C^1), einen Zwischenrahmen e, e^1, e^2, e^3 , zwei freiliegende Elektroden B mit daran anliegenden bezw. damit verbundenen Diaphragmen B^1 und eine in den Elektrolyten eingetauchte Elektrode A besitzt.

Die innere Elektrode A kann als Anode, die freiliegenden Elektroden B können als Kathoden dienen. Man kann auch die Stromrichtung umkehren, so daß die innere Elektrode A die Kathode bildet, während die freiliegenden Elektroden B alsdann als Anoden dienen. In einem solchen Fall kann man den Apparat zur Elektrolyse von Ammoniumsulfat verwenden. Ammoniak wird alsdann an der inneren Elektrode (A in diesem Fall Kathode) in Gasform ausgeschieden, während an den freiliegenden Elektroden (B in diesem Fall Anoden) Schwefelsäure in Freiheit gesetzt wird. Die Anoden können alsdann aus Platindrahtgewebe oder aus perforierten Kohlenplatten bestehen. Sobald Hitze für die Zellen zur Anwendung ge-

langt, vermehrt sich die Menge des entweichenden Ammoniakgases ganz erheblich, welches man ableitet und in gewöhnlicher Weise kondensiert.

Ausübung: siehe II. Teil.

Diskussion: siehe II. Teil. Betreffs älterer Patente desselben Erfinders siehe Brit. Pat. Nr. 18039 und 18871 (1892); 5197 (1893).

37. D. R. P. Nr. 84547. Ausgegeben den 28. Dez. 1895. **Dr. Willy Bein** in Berlin. Verfahren zur Elektrolyse. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 22. Oktober 1893 ab.

Patentanspruch: Verfahren zur Elektrolyse, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkeit ohne Diaphragmen mit horizontalen Elektroden zer-

setzt und die Trennung der Zersetzungsprodukte nach Einschalten einer Scheidewand bewirkt wird.

Beschreibung: Die Produkte der Elektrolyse bleiben bei passender Anordnung, solange der Strom durchgesandt wird, längere Zeit in der Nähe der Elektroden, wenn man Sorge dafür trägt, daß auftretende Unterschiede im spezifischen

Gewicht, lokale Temperaturänderungen, aufsteigende Gasblasen usw. keine Vermengung der Produkte herbeiführt. Um dieses Ziel zu erreichen, werden horizontale Elektroden *N*, *K* (Fig. 15) verwendet, die Kathode wird eventuell tiefer angeordnet wie die Anode (Fig. 16), damit der spezifisch schwerere Katholyt sich nicht mit dem Anolyten vermischt und die Elektrolyse wird nur bis zu dem Zeitpunkt durchgeführt, in welchem die

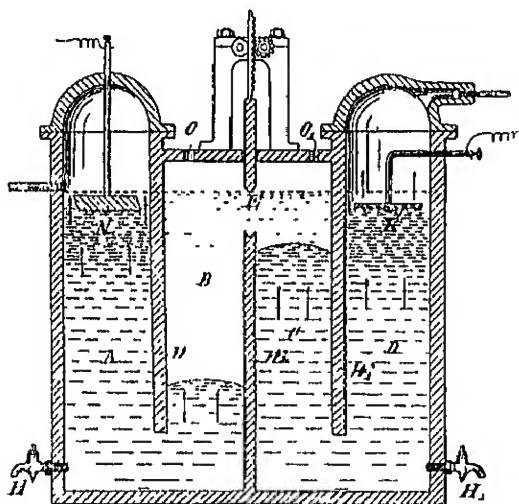


Fig. 45.

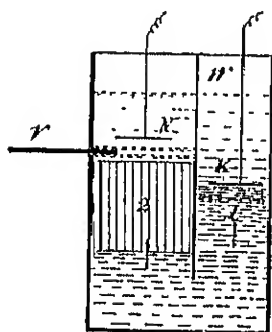


Fig. 46.

Trennungsschicht zwischen Anolyt und Katholyt zu verschwinden droht. In diese neutrale Schicht wird dann eine undurchlässige Scheidewand *E* (Fig. 45) in die Flüssigkeit eingeschoben, welche die Zelle in zwei Räume teilt und die getrennte Gewinnung der Produkte ermöglicht, mehrere vertikale Scheidewände erschweren die Vermengung während der Elektrolyse (Fig. 45).

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Das hier beschriebene Verfahren ist als ein Vorläufer des Glockenverfahrens anzusehen. Die peinliche Überwachung und die periodische Unterbrechung der Elektrolyse erschweren eine technische Durchführung. Eine zweckgemäßere Führung der Zirkulation hätte beide Fehler ohne große Änderung eliminieren können.

Die Scheidewände erhöhen die Spannung zu sehr.

Bessere Anordnungen wurden von Richardson und Holland schon früher angegeben (siehe z. B. Brit. Pat. Nr. 5525 (1893).

38. D.R.P Nr. 85154. Ausgegeben den 20. Januar 1896. **J. Hargreaves** in Farnworth und **Th. Bird** in Cressington. Herstellung von Diaphragmenelektroden für elektrolytische Zwecke. — Patentiert vom 29. September 1893 ab.

Patentanspruch: Herstellung von Diaphragmenelektroden in der Weise, daß man breiförmige Diaphragmenmasse auf die eine Seite einer durchbrochenen Metallelektrode aufträgt und alsdann erhalten läßt, so daß die Diaphragmenmasse in die betreffende Oberfläche der Elektrode zum Teil hineingedrungen ist und so eine innige Verwachsung der Berührungsflächen stattfindet

Beschreibung Man breitet das breiförmige Diaphragmamatériau (etwa aus Asbest) auf der einen Seite der durchlässigen, zweckmäßig aus Metalleitdrahtnetz bestehenden Elektrode aus und läßt alsdann erhalten.

Auf welche Weise erhält man eine Diaphragmaelektrode, bei welcher das Diaphragma eine ganz dünne Schicht bilden kann und doch durch die als Träger dienende Elektrode haltbar wird. Würde man das Diaphragma getrennt von der Elektrode herstellen, so würde dasselbe unverhältnismäßig stark sein müssen, so daß Kosten, Gewicht, elektrischer Widerstand ganz bedeutend erhöht, die Wirkung aber verringert würde. Die Elektroden können so einander sehr genähert werden. Diese gute Wirkung wird eben dadurch erreicht, daß die breiförmige Diaphragmenmasse direkt in die eine Oberflächenseite der betreffenden durchbrochenen Elektrode eingebettet und dort erhärtet ist, wodurch Elektrode und Diaphragma an den

sich berührenden Flächen miteinander zu einer Diaphragmenelektrode verwachsen sind, deren eine Seite das Diaphragma und deren andere Seite die Elektrode bildet. Ein Diaphragma, welches aus breiförmiger Masse, aber getrennt von der Elektrode, hergestellt wird, kann zu einem solchen Erfolg nicht führen, weil es bei geringer Stärke nicht haltbar ist.

Ausübung: siehe II. Teil.

Diskussion: Es scheint, daß ein Hauptvorteil dieser Darstellungsart in der Patentschrift nicht genannt wird, nämlich, daß die Diaphragmamasse nur in den Maschen des Kathodendrahtnetzes dick ist und dadurch dem Diaphragma genügende Festigkeit erteilt, daß sie aber gerade dort, wo die Kathodendrähte liegen, dünner bleibt, so daß die Durchlässigkeit dort groß, der elektrische Widerstand dort klein ist. Durch diese Eigenart wird der Durchfluß günstiger verteilt sein (an den Stellen höchster kathodischer Stromdichte am größten).

39. D. R. P. Nr. 87 338. Ausgegeben den 12. Juni 1896. **Ed. Peyrusson** in Limoges. Elektrolytischer Apparat mit schraubenförmig gewundenen Elektroden. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 30. Oktober 1895 ab.

Patentanspruch: Elektrolytischer Apparat mit in der Weise angeordneten schraubenförmig gewundenen Elektroden, daß der fließende Elektrolyt gezwungen ist, den Windungen der Schrauben zu folgen, und demzufolge auf einem langen Wege und in schwacher Schicht dem elektrischen Strome in kontinuierlicher und fortschreitender Weise ausgesetzt wird.

Beschreibung: Ein zylindrisches Gefäß wird durch ein gleichfalls zylindrisches Diaphragma in zwei konzentrische Räume geteilt. In dem Innenraum wird eine Elektrode von Schraubenform angeordnet (etwa wie eine Wendeltreppe), ihre Achse ragt aus dem Gefäß und dient als Stromanschluß. Der Außenraum nimmt gleichfalls eine passend geformte schraubenförmige Elektrode auf. Der Vorteil der Anordnung wird darin gesucht, daß der Elektrolyt in dünner Schicht auf langem Wege an den Elektroden entlang geführt wird. Die Elektroden ruhen bei der Elektrolyse, der Elektrolyt wird in beiden Räumen oben zugelassen, unten abgelassen und fließt durch die Schraubengänge. Es wird nur der Apparat beschrieben, ohne daß eine spezielle Anwendung genannt würde.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Solche Elektroden sind sicherlich schwer herzustellen und kostspielig, im übrigen siehe Diskussion zum D. R. P. Nr. 94 296 Seite 84.

40. D. R. P. Nr. 87 676. Ausgegeben den 16. Juli 1896. **Henry Carmichael** in Malden (Middlesex, V. St. A.). Elektrolytischer Zersetzungsapparat. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 25. April 1894 ab.

Patentanspruch: Ein elektrolytischer Zersetzungsapparat, gekennzeichnet durch horizontal übereinander gelagerte Elektroden, dazwischen mündender Elektrolytzuführung *P*, vom Boden der Zelle abzweigende Ableitungsröhre *na* und eine Röhre *T*, welche die Diffusionszone oberhalb des Diaphragmas mit einem möglichst weit vom Abflußrohr entfernten Punkt der untersten Zone verbindet.

Beschreibung: Der den Gegenstand vorliegender Erfindung bildende elektrolytische Zersetzungsapparat bezweckt die Beseitigung der Diffusionserscheinung bezw. der mit dieser verknüpften Übelstände dadurch, daß der Elektrolyt zwischen den horizontal übereinander gelagerten und durch ein Diaphragma voneinander getrennten Elektroden derartig zugeführt wird,



Fig. 47.

daß seine Strömung der Diffusionsrichtung der gebildeten Zersetzungsprodukte entgegengerichtet ist, und die entstehenden Zersetzungsprodukte durch Röhren in dem Maße ihrer Entstehung aus der Zelle abgeleitet werden, während gleichzeitig durch ein über der ganzen Länge des Diaphragmas angeordnetes und in der unteren Elektrodenkammer mündendes horizontales Rohr dafür Sorge getragen wird, daß etwa durch das Diaphragma nach oben hindurchdiffundierter Elektrolyt in rationeller Weise wieder in die untere Elektrodenkammer zurückgeleitet wird. Der Elektrolyt sowie die flüssigen Zersetzungsprodukte bilden horizontal übereinander lagernde Flüssigkeitsschichten, und der Elektrolytzufuß kann mit Leichtigkeit so reguliert werden, daß er an allen Punkten gleich und der Diffusion entgegengerichtet ist. Durch eine derartige Kombination wird erreicht, daß der Wirkungsgrad des neuen Apparates dem theoretischen Wirkungsgrade ziemlich nahe kommt.

In vorliegenden Figuren ist:

Fig. 47 ein vertikal geführter Längsschnitt durch einen elektrolytischen Apparat der neuen Art, welcher zur Herstellung von Ätznatron, Chlor und Wasserstoff dienen soll;

Fig. 48 ein Querschnitt mit perspektivisch gezeichneter Seitenansicht;

Fig. 49a ein vergrößerter Querschnitt durch den Apparat;

Fig. 50 ein Vertikalschnitt durch eine zylindrisch gestaltete Ausführungsform des Apparates;

Fig. 51a zeigt den mittleren Teil der Fig. 50 in vergrößertem Maßstabe;

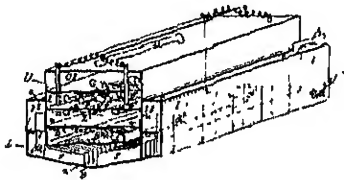


Fig. 48.

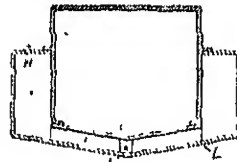


Fig. 49.

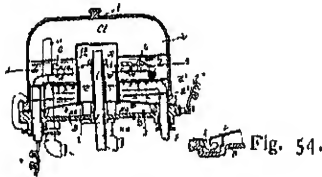


Fig. 50.

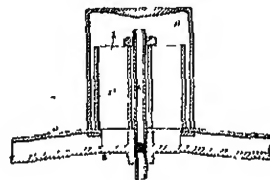


Fig. 51.

Fig. 52.

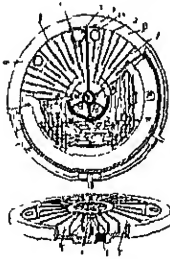


Fig. 53.

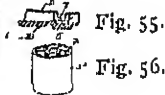


Fig. 55.



Fig. 56.

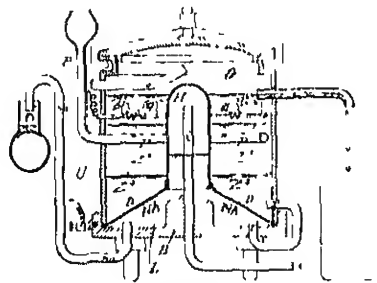


Fig. 57.

Fig. 52 ist ein Horizontalschnitt in Richtung der Linie 3-4 der Fig. 50;

Fig. 53 zeigt perspektivisch die fächerförmige Grundplatte;

Fig. 54 bis 56 sind Einzeldarstellungen der in den Fig. 50 und 52 dargestellten Ausführungsform;

Fig. 57 zeigt eine weitere Ausführungsform des Apparates.

Der in Fig. 47 und 48 dargestellte rechtwinklige elektrolytische Zersetzungsapparat ist aus Glas oder anderem nicht leitenden Material gefertigt und besteht aus einem oberen Teil *U* und einem unteren Teil *L*, in denen beiden die zu zersetzende Salzlösung sich befindet.

Die Abteilungen U und L sind durch ein Diaphragma D voneinander getrennt, welches schwach geneigt ist; in Fig. 48 ist das Diaphragma von beiden Seiten her schwach geneigt, so daß es die Gestalt eines umgekehrten Daches besitzt.

In jeder Abteilung U und L befindet sich eine der Elektroden, und zwar die Anode in dem Teile U , die Kathode in dem Teile L . Als Anodenmaterial empfiehlt sich am besten Platin, welches jedoch auch durch die bedeutend weniger kostspielige Gaskohle oder andere mineralische Leiter ersetzt sein kann. Die Anode nach Fig. 47, 48, 50 und 52 besteht aus Gaskohlenstücken G , welche auf einem mit der Zuleitung in Verbindung stehenden Platindrahtgeflecht W aufruhend.

Die Kathode besteht aus Eisen und besitzt vorteilhaft eine solche Gestaltung, daß sie den Boden der Abteilung L bildet. Die innere Fläche der Kathode ist geneigt und besitzt Erhöhungen, so daß die entwickelten Gase leicht entweichen und nicht depolarisierend auf die Kathode wirken können.

Die Seitenwände u der Abteilung U , welche in der in Fig 47 und 48 dargestellten Ausführungsform kleiner als die Abteilung L ist, ragen in letztere hinein.

Die Seitenwände l der Abteilung L tragen einen Deckel c , welcher die Abteilung dicht gegen die Wände l und u abschließt. Die Wände l und u , sowie der Deckel c bilden eine Kammer II . Die äußeren Kanten des Diaphragmas D sind überall mit den unteren Kanten der Wände u wasser- und luftdicht verbunden.

Die elektrische Zelle wird mit einer starken Salzlosung gefüllt, so daß die Oberfläche letzterer etwa 3 cm über der Anode steht. Wird nun der elektrische Strom eingelassen, so geht die elektrolytische Zersetzung in bekannter Weise vor sich. An der Anode G scheidet sich Chlor ab und steigt in den oberen Teil der Abteilung U , während ein geringer Teil Chlor in dem Elektrolyten in Lösung zurückbehalten wird. An der Kathode in der Abteilung L bildet sich unterhalb des Diaphragmas D bei gleichzeitigem Freiwerden von Wasserstoff Ätznatron. Das Diaphragma D hindert den Wasserstoff, in dem Elektrolyten emporzusteigen und in die Chlorabscheidungszone zu gelangen. Dank der schiefen Richtung des Diaphragmas D wird nämlich der freiwerdende Wasserstoff in die Kammer II geleitet, von wo er durch eine passende Leitung h zu einem Gasometer oder dergleichen geführt wird. Der Wasserstoff wird in h unter einer solchen Spannung gehalten, daß die Flüssigkeit aus der Kammer II nicht ebenfalls durch die Röhre h abfließen kann.

Die Anordnung des Diaphragmas D zwischen den Abteilungen U und L hat einen doppelten Zweck, nämlich erstens zu verhindern, daß sich der Wasserstoff mit dem Chlor in dem oberen Teile des Apparates vermischt und mit ihm das bekannte explosive Gemisch bildet, und zweitens zu verhindern, daß die aufschäumenden Wasserstoffblasen das Ätznatron in die Chlorabteilung reißen.

Da die Ätznatronlösung in der Abteilung L allmählich stärker wird, so diffundiert sie langsam durch das Diaphragma D und würde schließlich, wenn diese Aufspeicherung nicht unterbrochen würde, mit dem an der Anode gebildeten Chlor zusammentreffen. Ist der Apparat eine Zeitlang in Tätigkeit, so werden mehrere horizontale Schichten von verschiedener Zusammensetzung und Dichte gebildet sein. In dem oberen Teile der Abteilung U sammelt sich in dem Raume OL freies Chlor, welches von hier durch die Röhre e abgeleitet werden kann. Der Elektrolyt U in der Abteilung scheidet sich in drei horizontale Schichten; die oberste Schicht Z^1 liegt gerade oberhalb der Anode und ist mit Chlor gesättigt, diese Schicht Z^1 soll im weiteren kurz Chlorzone genannt werden.

Chlorgas wird äußerst schwierig von Salzwasser absorbiert, besonders wenn diese Lösung warm ist. Die Erfahrung hat gelehrt, daß das Chlor der Zone Z^1 nicht das Bestreben hat, nach unten durch den Elektrolyten zu diffundieren, und zwar nicht einmal dann, wenn der Prozeß tagelang ohne Unterbrechung betrieben wird; es ist daher nicht notwendig, irgendwelche Vorkehrungen zu treffen, welche das Niedersteigen des Chlorgases verhindern sollten. Wenn nur das Aufwärtssteigen des Ätznatrons verhindert wird, so ist der Zweck, die Ionen voneinander zu halten, vollständig erreicht.

Unterhalb der Anode befindet sich die Schicht Z^2 , welche aus einer gewöhnlichen Salzlösung besteht, in welcher weder Chlor noch Ätznatron enthalten ist; diese Schicht soll mit dem Namen Chloridzone oder Elektrolytzone belegt werden.

Unterhalb der Zone Z^2 befindet sich die Zone Z^3 , welche aus diffundiertem Ätznatron und dem Elektrolyten gebildet wird, welcher, da die Konzentration unterhalb des Diaphragmas D stärker wird, das Bestreben hat, nach der Zone Z^2 zu steigen.

Bei einem Apparate der neuen Art, welcher unter normalen Verhältnissen im Betriebe ist, kann das Auge die drei Zonen ganz deutlich erkennen.

Die Chlorzone an und oberhalb der Anode ist grünlichgelb gefärbt; die Chloridzone ist klar, während die diffundierte Ätznatronzone trübe ist; dies ist eine Folge der die geringen Unrein-

lichkeiten des Elektrolyten bildenden Spuren von Kalk und Magnesia, die durch das Ätznatron gefällt werden.

Unterhalb des Diaphragmas D ist innerhalb der Abteilung L eine mit NA bezeichnete Schicht aus konzentrierter Ätznatronlauge, welche langsam, aber beständig durch das Diaphragma nach der Diffusionsnatronzone Z^3 diffundiert.

An einem Punkte der Chloridzone Z^2 wird eine Kochsalzlösung von derselben Konzentration als der ursprüngliche Elektrolyt eingeführt. Diese Lösung hat nicht das Bestreben, nach aufwärts zu steigen und die Flüssigkeitsmoleküle in der Chlorzone zu verschieben, welche dieselbe spezifische Schwere besitzt als der frische Elektrolyt, ferner hat sie auch nicht das Bestreben, nach abwärts durch die Lauge zu fließen, da letztere schwerer ist als die zugeführte Salzlösung. Das Herabfließen der Flüssigkeit in den Zonen Z^2 und Z^3 wird dadurch bewirkt, daß Ätznatron aus der Zone NA in demselben Maße abgelaufen, wie die Salzlösung in die Zone Z^2 eingelassen wird. Die diesbezügliche Anordnung ist aus den Fig. 47 und 48 zu ersehen.

Die Röhre P , welche zur Einführung des frischen Elektrolyten in die Zone Z^2 dient, führt unmittelbar unter der Anode durch die Abteilung U hindurch. In dem oberen Teil der Röhre P ist eine Anzahl Löcher p vorgesehen, vorteilhaft werden zwei Röhren oder eine verzweigte Rohre P in der Abteilung U angeordnet, so daß die Löcher p auf einer größeren Fläche verteilt sind. Die Löcher p leiten den aus der Röhre P austretenden Elektrolyten in die untere Grenze der Chlorzone. Der Zufluß des Elektrolyten vollzieht sich so sanft, daß die Chlorzone vollständig unbeeinflusst bleibt, bewirkt jedoch, daß die Oberfläche der Anode mit einer hinlänglichen Menge frischen Elektrolyten in Berührung bleibt, so daß der Prozeß keine Unterbrechung erleidet.

Die Röhre P dient also mit ihren aufwärts gerichteten Öffnungen einem doppelten Zwecke. Einmal wird die Anode durch den frischen, aus den Löchern p austretenden Elektrolyten beständig gewaschen und ferner die Elektrolytzone in dem Maße, wie die Zersetzung vor sich geht, mit frischem Elektrolyt versehen. Diese beiden Zwecke werden durch die einzige Röhre P erreicht. Es können jedoch noch zwei Röhren oder Röhrensysteme angeordnet werden, von denen das eine dafür sorgt, daß die Anode beständig in gutem Kontakt mit dem Elektrolyten verbleibt, während das andere das Zuführen einer neuen Menge Elektrolyt besorgt.

Bei der Elektrolyse gewöhnlicher Kochsalzlösung wird, namentlich wenn der Elektrolyt warm ist, so wenig Chlor zurückgehalten, daß die Zuführung des Elektrolyten an beliebiger Stelle der Zelle stattfinden kann, sofern nur die durch die Einführung erzeugte Flüssigkeitsströmung derartig ist, daß der Diffusion des Ätznatrons von der Kathode her Widerstand entgegengesetzt und die Anode mit frischem Elektrolyt in Berührung gehalten wird. Die beschriebene Anordnung der Röhre *P* mit den nach der Anode gerichteten Löchern hat sich als vorteilhaft erwiesen, obgleich auch unter geeigneten Temperaturverhältnissen der Auslaß der Röhre *P* sogar oberhalb der Anode aus den eben angegebenen Gründen vorgesehen sein könnte.

Der untere Teil der Zone *Z*³ steht durch eine Röhre *T* mit der unter dem Diaphragma befindlichen Ätznatronlauge *NA* in Verbindung. Diese Röhre *T* liegt in dem unteren Teil der Abteilung *U*, wo die geneigten Flächen des Diaphragmas *D* zusammentreffen, und geht fast durch die ganze Länge dieser Abteilung hindurch; durch sie wird die Natronlauge von der Diffusionszone *Z*³ nach der unteren Zone *NA* geleitet. Von der konzentrierten Natronlösung *NA* geht an demjenigen Ende der Abteilung *L*, welches am weitesten von der Mündung der Röhre *T* abliegt, eine Ableitung *na* aus, welche zunächst bis zu der Höhe gebogen ist, welche die Oberfläche des Elektrolyten in der Abteilung einnehmen soll. Es ist klar, daß durch die Verbindung der Flüssigkeit oberhalb und unterhalb des Diaphragmas bewirkt wird, daß die gebildete und konzentrierte Natronlauge so schnell durch die siphonartig gekrümmte Ausgußröhre *na* herausfließen muß, wie die frische Salzlösung durch die Röhre *P* in den Apparat eingelassen wird.

Dadurch, daß man die einzelnen Schichten in der Zelle genau mit dem Auge erkennen kann, ist es ermöglicht, bei aufmerksamer Beobachtung den Zufluß des Elektrolyten durch *P* so zu regulieren, daß das Diffusionsbestreben des Ätznatrons durch diesen Zufluß genau ausgeglichen wird.

Die Abteilung *L* wird durch eine Anzahl vertikaler, mit der die Kathode bildenden Grundplatte *B* verbundenen Scheidewände *F* in einzelne Teile geteilt. Diese Scheidewände *F* entsprechen an Gestalt der geneigten Lage des Diaphragmas *D*, welches durch diese Scheidewände *F* auf seiner ganzen Länge in Intervallen getragen wird. Die zwischen den Scheidewänden liegenden Teile stehen durch Öffnungen, welche einen mittleren Durchgang *a* bilden, miteinander in Verbindung.

Einige der Scheidewände ragen mit besonderen Verlängerungen $\alpha^1\alpha^2$ in die Kammer H hinein. Die Röhre T mündet in die erste Abteilung 1, während das Abführungsrohr na der Natronlauge von der letzten Abteilung 2 abgeführt ist.

Die durch das Diaphragma D diffundierte Lauge tritt in den Durchgang a nahe der Abteilung 1 ein und fließt langsam durch die einzelnen Abteilungen bis zur Abteilung 2. Unterdessen wird aber frische Lauge an der Oberfläche der Kathode gebildet, so daß sie beim Fließen von Abteilung 1 zu 2 starker konzentriert und somit an dem Teil des Apparates abgelassen wird, woselbst der höchste Konzentrationspunkt erreicht ist.

Das Ende der Röhre T , in welches die diffundierte Natronlauge eintritt, soll womöglich an demjenigen Teil oder nahe an demselben gelagert sein, unter welchem die am stärksten konzentrierte Natronlauge sich befindet, so daß an diesem Punkt das durch das Diaphragma kommende Natron am dichtesten ist und die Röhre T von der Zone Z^3 die am stärksten konzentrierte Lauge oberhalb des Diaphragmas abführt.

Die Anordnung der Röhre T nach Fig. 47 bewirkt eine Strömung von diffundiertem Natron von allen Teilen der Abteilung U nach der Eingangsöffnung der Röhre T . Diese Strömung in U ist parallel der in L stattfindenden Strömung, so daß in dem Maße, wie die Strömungen vorwärts schreiten, die ober- und unterhalb des Diaphragmas befindliche Lösung eine stärkere Konzentration annimmt. Auf diese Weise wird das Diffusionsbestreben nahezu gleichmäßig auf der ganzen Länge des Diaphragmas gehalten.

Eine andere Ausführungsform eines Zersetzungapparates der neuen Art ist in den Fig. 50 bis 50 dargestellt.

In diesem Apparate sind die einzelnen Teile so gruppiert und miteinander verbunden, daß sämtliche Verbindungen von der Kathodenplatte aus geschlossen werden können. Die Anordnung der aus Kohlenstücken G und Platindrahten W gebildeten Anode, der mit Löchern p versehenen Zuführungsrohre P , des gegen die Gaskammer H ansteigenden Diaphragmas D , sowie der Kathode B ist dieselbe wie in den Fig. 47 und 48. Auch in diesem Apparate entstehen die verschiedenen Zonen $Z^1 Z^2 Z^3$ und N^1 , wie in dem Apparate nach Fig. 47 und 48.

Die Wasserstoffkammer befindet sich jetzt jedoch innerhalb, anstatt wie vorher außerhalb. Die Röhre P ist entsprechend der zylindrischen Gestaltung dieses Apparates gekrümmt; das Diaphragma D ist in Übereinstimmung hiermit als Hohlkonus aus-

gebildet und steigt nach der Mitte zu an, wo die sich an dem Diaphragma sammelnden Gasmassen nach der Kammer *II* geleitet werden.

In der Kammer *II* erhebt sich eine Verlängerung x^2 der Kathodenbasis (Fig. 50, 52 und 56); sie kann mit letzterer auch aus einem Stück bestehen. Diese Verlängerung enthält radiale Zellenwandungen x^1 , welche in ihrer Wirkungsweise den Scheidewandungen x^1 des in Fig. 47 und 48 dargestellten Apparates entsprechen. Auf diese Weise ist also die Kathode *B* aus radialen Zellen gebildet, welche durch in den Scheidewänden vorgesehene Öffnungen miteinander in Verbindung stehen; diese Öffnungen bilden einen gekrümmten Kanal, der in seiner Wirkungsweise dem in Fig. 48 mit α bezeichneten Kanal entspricht.

Die Abteilung *H*, welche nunmehr die Gestalt einer Glocke besitzt, sowie die sie umschließenden Teile sind aus nicht leitendem Material hergestellt. Die eingeschlossene Zylinderzelle x^2 besteht vorteilhaft aus demselben Material wie die Elektrode, auf welcher sie aufruhrt, und deren Fortsetzung sie bildet.

Die Röhre *T* dieses zylindrischen Apparates wird aus einem kurzen inneren Fallrohr *T* gebildet (Fig. 54), oder sie ist durch einen direkten Durchgang *T* ersetzt (Fig. 55), bei welchem die Biegung des Fallrohres durch eine unmittelbar unter der Röhre *T* angebrachte Platte oder Schale 5 aus nicht angreifbarem Material, wie Porzellan oder Glas, ersetzt ist. In der Röhre *T* sowohl der in Fig. 47 als auch der in Fig. 54 und 55 dargestellten Anordnung werden keine Gase gebildet, so daß kein Wasserstoff durch den Durchgang *T* in die obere Kammer des Apparates gelangen kann.

Die dem Durchgang *T* und dem Gasabgang zunächst liegende Zellenwandung weist keine Öffnung auf. Auf der anderen Seite dieser undurchlochten Zellenwand befindet sich die Auslaßröhre *m* (Fig. 50 und 52). Damit nun das diffundierte Natrium von *T* nach *m* gelangt, muß es die ganze Oberfläche der Kathode dadurch bestreichen, daß es rings um die radialen Scheidewände herumwandern muß; auf diese Weise wird auch hier eine fortschreitende Konzentration bewirkt.

Der Hauptunterschied dieser Ausführungsform der vorher beschriebenen gegenüber liegt darin, daß alle Anschlüsse, sowohl die Zu- und Ableitung der Elektrizität als auch die Zuführung des Elektrolyten und Ableitung der entstehenden Produkte, durch die Kathodenbasis *B* hindurchgehen. Die Glocke *b*, welche die Wandungen der Abteilung *U* bildet, kann aus dem Apparate heraus-

gehoben und so der letztere leicht revidiert, gereinigt und ausgebessert werden, ohne dabei die Anschlußleitungen der Kathodenbasis lösen zu müssen. Die Glocke *b* besteht vorteilhaft aus Glas und ist aus einem Stück gefertigt, so daß Undichtigkeiten nicht entstehen können, während eine Beobachtung des Prozesses zu allen Zeiten möglich ist.

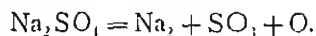
Fig. 52 zeigt die Anordnung der radialen Zellen, die konzentrische Anordnung der Zuführungsdrähte, sowie das Zuführungsrohr und die Art und Weise, wie die Drähte *W* angeordnet werden.

Fig. 53 ist eine perspektivische Ansicht der zellenartigen Kathode, aus welcher die mittlere Gruppe der Zellen, die in die Abteilung *H* hineinragen, weggenommen ist; diese mittlere Gruppe wird vorteilhaft aus einem Stück hergestellt und ist in Fig. 56 veranschaulicht.

Der eben beschriebene Verschiebungsprozeß bei der Elektrolyse bewirkt bei seiner Anwendung auf Kochsalzlösung nur einen Niedergang der schweren Produkte. Dieser Verschiebungsprozeß kann jedoch bei der Behandlung von Substanzen der verschiedensten spezifischen Schwere derartig ausgeführt werden, daß sowohl eine Aufwärtsströmung als auch eine Abwärtsströmung oder sogar beide gleichzeitig auftreten können.

Um zu zeigen, daß man in dem neuen Apparat auch eine Auf- und Abwärtsschiebung hervorbringen kann, soll im folgenden die elektrolytische Zersetzung einer Natriumsulfatlösung beschrieben werden.

Diese wird durch den elektrischen Strom in Natrium, Schwefelsäureanhydrid und Sauerstoff zersetzt



Das an der Kathode gebildete Natrium bildet sofort mit dem Lösungswasser unter Freiwerden von Wasserstoff Natriumhydroxyd. An der Anode bildet das Schwefelsäureanhydrid mit dem Wasser Schwefelsäure, welche, da leichter als die Natriumsulfatlösung, nach oben steigt und sich oberhalb der Anode ansammelt.

Fig. 57 stellt einen zur Elektrolyse von Natriumsulfatlösung geeigneten Apparat dar. Prinzipiell unterscheidet sich dieser nicht von dem in Fig. 47 und 48 dargestellten, nur ist auch hier die Kammer *H* im Inneren angeordnet, und die Kathodenzellen sind weggelassen.

Das Diaphragma *D* trennt den Apparat in eine obere Abteilung *U* und in eine untere *L*. Das Diaphragma *D* ist so geneigt angeordnet, daß der an der Kathode freiwerdende Wasserstoff in

die Kammer *H* steigt und von hier durch eine Röhre *h* abgeführt wird.

Die Eisenkathode *B*, sowie die Platinanode *W* mit Gaskohlenstücken *G* übernehmen dieselbe Funktion wie früher. Die Kammern *U* und *L* verbindet eine Röhre *T*; *na* ist die Auslaßröhre der Abteilung *L*. Zwischen den Elektroden führt in den Apparat die Röhre *P*, welche gleichfalls wie früher angeordnet ist.

Wird der elektrische Strom geschlossen, so werden die verschiedenen in Lösung befindlichen Produkte in der Reihenfolge ihrer spezifischen Schwere sich ablagern. Unter dem Diaphragma sammelt sich in der Zone *NA* konzentriertes Ätznatron. Unmittelbar über dem Diaphragma bildet sich eine Zone *Z³* von diffundiertem Natron. Zwischen der Zone *Z³* und der Anode *W* befindet sich die aus unzersetztem Natriumsulfat gebildete Zone *Z²*. Die oberste Zone *Z¹* besteht aus wässriger Schwefelsäure, oberhalb welcher sich in dem Raume *O* Sauerstoff sammelt, welcher durch die Röhre *o* abgelassen wird.

Die Wiedervereinigung der gebildeten Ionen durch Diffusion wird auch hier durch das Einfließen von frischem Elektrolyt durch die Röhre *P* in die Zone *Z²* verhindert. Das einströmende Natriumsulfat verdrängt die darüber befindliche Schwefelsäure, welche durch die Röhre *T* abgeleitet wird. Beim Steigen des Flüssigkeitsniveaus in dem oberen Teil des Apparates wird die Ätznatronlauge nach unten gedrückt, so daß sie durch das Rohr *uu* abfließt, während die gebildete Schwefelsäure durch den Zufluß von frischem Elektrolyt in die Zone *Z²* nach oben gedrückt wird.

Ausübung und Diskussion, siehe II. Teil.

41. D. R. P. Nr. 87735. Ausgegeben den 21. Juni 1890 **Giano B. Baldo** in Triest Verfahren zur Darstellung von Chlor und Salzsäure durch Elektrolyse von Meerwasser, Salzsole und ähnlichen, ein Gemenge von Chlorid und Sulfat enthaltenden Lösungen. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 11. Oktober 1895 ab.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Chlor und Salzsäure aus Meerwasser, Salzsole und ähnlichen, ein Gemenge von Chlorid und Sulfat enthaltenden Lösungen, dadurch gekennzeichnet, daß die bei der Elektrolyse derselben erhaltene Anodenlauge fraktioniert destilliert und der feste Destillationsrückstand geglüht wird.

Beschreibung: Vor der Elektrolyse soll das Meerwasser auf 8° Bé (spez. Gew. 1,060) eingedampft werden; die Anode wird in einer Tonzelle eingeschlossen. Das Kathodenprodukt soll reine(!) Ätznatronlösung vorstellen und wie gewöhnlich weiterbehandelt werden. Die in der Tonzelle an der Anode zurückbleibende Flüssigkeit enthält unzersetztes Chlornatrium, freie Schwefelsäure, Magnesiumsulfat usw., es soll zur Gewinnung von Salzsäure verwertet werden.

Diskussion: Es ist bei Verwendung einfacher vertikaler Diaphragmen nicht möglich im Anodenraum starke Säuren, im Kathodenraum starke Basen mit leidlicher Ausbeute zu gewinnen, weil H^+ - und OH^- -Ionen zu beweglich sind, und weil man natürlich die Bewegung der OH^- nicht durch Gegenbewegung des Anolyten hemmen kann, wenn man Säure an der Anode gewinnen will. Träte an der Anode Schwefelsäure in größerer Konzentration wirklich auf, so würde sich anodisch viel Sauerstoff neben wenig Chlor bilden. Der Preis des Kochsalzes spielt in der Kalkulation der Chloridelektrolyse neben den anderen Posten eine zu geringe Rolle, als daß man viele Komplikationen bei der Elektrolyse, neben der Reinigung der Produkte usw. in Kauf nimmt, und Seewasser verwendet, um von billigerem Rohmaterial auszugehen.

42. D.R.P.Nr. 88001. Ausgegeben den 19. August 1890. **James Hargreaves** in Fairworth-In-Widnes (Lancaster) und **Thomas Bird** in Cressington bei Liverpool (England) Apparat zur Ausführung der durch Patent Nr. 76047 geschützten Elektrolyse von Salzlösungen — Patentiert im Deutschen Reich vom 23. Dezember 1893 ab. (Zweiter Zusatz zum Patent Nr. 76047 vom 20. September 1893.)

Patentansprüche 1. Zur Ausführung des durch Patent Nr. 76047 geschützten Verfahrens eine den Elektrolyten enthaltende Zelle, bei welcher eine freiliegende durchbrochene Anode und eine ebensolche Kathode den Elektrolyten in der durch das Hauptpatent geschützten Weise begrenzen

2. Die Vereinigung mehrerer Zellen der durch Anspruch 1 geschützten Art zu einem elektrolytischen Apparat in der Weise, daß zwischen den einzelnen Zellen, eventuell auch vor der ersten und hinter der letzten Zelle, Sammelkammern *D* angeordnet sind, in welche das an den freiliegenden, durchbrochenen Elektroden entstandene Produkt übertritt.

3. Eine Ausführungsform der durch den Anspruch 1 und 2 geschützten Apparate, wonach die freiliegenden, durchbrochenen Kohlenelektroden auf der an das Diaphragma anliegenden Fläche gezahnt sind (Fig. 60).

4. Eine Ausführungsform des durch Anspruch 3 geschützten Apparates, wonach zwischen der freiliegenden, durchbrochenen Kohlenelektrode und dem dazugehörigen Diaphragma Wasser bzw. Dampf eingeführt wird.

Beschreibung: Nach dem durch D. R. P. Nr. 76 047 geschützten Verfahren werden Salzlösungen in der Weise elektrolysiert, daß man denjenigen Raum, welcher von dem mit dem Elektrolyten erfüllten und mit einer Anode versehenen Raum durch ein

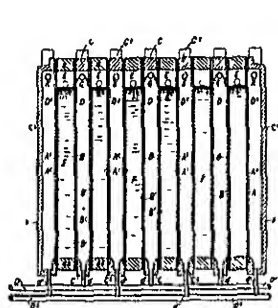


Fig. 58.

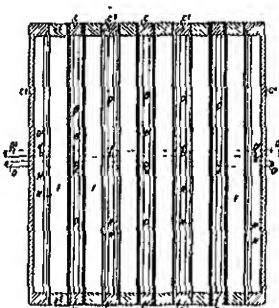


Fig. 59.

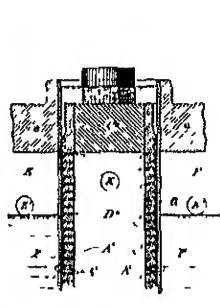


Fig. 60

Diaphragma und eine an letzterem dicht anliegende oder mit ihm verbundene durchbrochene Kathode getrennt ist, vom Elektrolyten freihält, wobei das sich an der Kathode ansetzende Kation durch Dampf, feuchte Luft oder solche Gase oder zerstäubtes Wasser von ihm abgelöst werden kann.

Vorliegende Erfindung betrifft nun eine besondere Anordnung an elektrolytischen Apparaten, welche zur Zersetzung von Chloriden, Jodiden, Bromiden, Nitraten und anderen Salzen entsprechend dem Verfahren nach dem Hauptpatent Nr. 76047 bestimmt sind, und hat den Zweck, die Herstellung bzw. Konstruktion solcher Apparate zu verbilligen, die Ausführung des genannten Verfahrens bequemer und vorteilhafter zu gestalten und den Apparaten selbst eine gedrängte massive Anordnung zu geben. Es ist zu bemerken, daß zur Ausführung des Verfahrens des Hauptpatentes bereits Elektroden vorgeschlagen sind (s. Patent Nr. 81893), welche aus einem einheitlichen, gleichzeitig leitenden und filtrierenden Körper bestehen, während bei vorliegender Erfindung, wie aus nachstehender

Beschreibung erkenntlich ist, die freiliegenden Elektroden mit dem Diaphragma allerdings dicht vereinigt sind, beide aber immerhin noch voneinander unterschieden werden können.

Auf beistehenden Figuren ist ein nach vorliegender Erfindung eingerichteter Apparat durch Fig. 58 im senkrechten und durch Fig. 59 im wagerechten Schnitt nach $y-y$ der Fig. 58 veranschaulicht, während Fig. 60 in etwas größerem Maßstabe eine freiliegende Kohlenelektrode nach vorliegender Erfindung zeigt.

Dieser Apparat ist in hervorragendem Maße für die Zersetzung von Natriumnitrat und Jodkalium anwendbar. Sämtliche Elektroden (sowohl Anoden als auch Kathoden) sind freiliegend.

Das Apparatengebäude ist zweckmäßig aus einzelnen Teilen in folgender Reihenfolge zusammengesetzt. Eine Endwand C^3 schließt in Gemeinschaft mit einer an ihr angeordneten freiliegenden Anode A^3 eine Sammelkammer D^3 ein, hierauf folgt ein Diaphragma A^1 , dann ein Zellenrahmen $e^1 e^2 e^3$ und ein Diaphragma B^1 ; die von diesen beiden Diaphragmen und dem Zellenrahmen eingeschlossene Zelle ist mit dem Elektrolyten F gefüllt. Auf das Diaphragma folgt eine freiliegende Kathode B , daran anschließend ein Kathodenkammerahmen C und eine freiliegende Kathode B , von diesen beiden Kathoden und dem Kathodenkammerahmen wird eine Kathodensammelkammer D gebildet. Nunmehr folgt ein Diaphragma B^1 , ein Zellenrahmen $e^1 e^2 e^3$, ein Diaphragma A^1 ; die hierdurch gebildete Zelle enthält ebenso wie die erste Zelle den Elektrolyten. Hieran schließt sich eine freiliegende Anode A^2 , ein Anodenkammerahmen C^2 und eine freiliegende Anode A^2 ; von diesen beiden Anoden und den Anodenkammerahmen wird eine Anodensammelkammer D^2 umgrenzt. Nun kommt wieder ein Diaphragma A^1 , ein Zellenrahmen $e^1 e^2 e^3$ usw. Der Apparat endigt mit einer freiliegenden Anode A^1 und einer zweiten Endwand C^1 , welche beide eine Sammelkammer einschließen.

Es ist hierbei zu bemerken, daß, sobald in dem mittleren Apparatenteil zwei freiliegende Anoden A^2 mit zwei freiliegenden Kathoden B abwechseln, es unerheblich ist, ob die Elektroden an den Enden des Apparates Anoden A^2 oder Kathoden B sind.

Die Kathodensammelkammern D sind durch Auslässe d mit der Hauptableitung D^1 verbunden. Die in den Anodensammelkammern entwickelten gasförmigen oder flüchtigen Produkte können durch eine Gasableitung K weggeführt und in beliebiger Weise weiterbehandelt werden. Die Zellen E sind mit Zuleitung E^1 für den Elektrolyten versehen. Wenn die abgespaltene Säure flüchtig

ist, wie bei Nitraten oder Bromiden, ist es empfehlenswert, Wärme anzuwenden, um die Säure in Gas- oder Dampfform auszutreiben. Flüssigkeit, welche von Kondensation oder Filtration herrührt, wird aus der Anodensammelkammer durch die betreffenden Auslässe A^1 der entsprechenden Hauptableitung D^2 zugeführt.

Der Apparat kann auch nur aus zwei Endwänden $C^3 C^4$ einer freiliegenden Anode A^* nebst dem dazugehörigen Diaphragma A^1 , einer freiliegenden Kathode B nebst dazugehörigem Diaphragma B^1 und einer Zelle E für den Elektrolyten zwischen den Diaphragmen A^1 und B^1 bestehen.

Die freiliegenden Elektroden können statt aus Drahtgewebe auch aus durchbrochener Kohle gefertigt sein. Letztere ist nach vorliegender Erfindung vorteilhaft, wie durch Fig. 60 veranschaulicht, auf der an dem Diaphragma anliegenden Seite a sägeförmig gestaltet. Um solche Kohlenplatten gegen die betreffenden Diaphragmen gut anliegend zu halten und hierbei nicht zu beschädigen, sind die entsprechenden Gehäuseteile mit passenden Nuten oder Aussparungen versehen, in welche die Kohlenplatten, möglichst dicht an dem Diaphragma anliegend, eingelegt sind, so daß nur die Diaphragmen von den Rahmen festgeklemt werden und dem vollen Druck der zum Zusammenhalten der Gehäuseteile bestimmten Bolzen ausgesetzt sind.

Zwischen der gezahnten durchbrochenen Elektrode und dem Diaphragma läßt man zweckmäßig Wasser fließen, welches ununterbrochen oder zeitweise in den zwischen beiden befindlichen oberen Zwischenraum eingeführt wird. Der elektrische Strom bleibt dadurch unbehindert bezw. sein Durchgang wird erleichtert und das an dieser Anodenfläche erzeugte Produkt wird abgewaschen.

Das Wasser kann, wie Fig. 60 in vergrößertem Maßstabe veranschaulicht, mit Hilfe eines kleinen, durch die Zellenrahmen e gebildeten Trogcs, der die Kohlenelektroden oben umgibt, zwischen der Kohlenelektrode A^1 und dem Diaphragma A^1 zugeführt werden. In einigen Fällen wird dieser Trog entbehrlich, sobald nämlich der Dampf die an der Elektrode erforderliche Wassermenge liefert. Bei Anwendung von Wasser sickert dieses ganz allmählich und langsam abwärts.

Da die gezahnten durchbrochenen Kohlenelektroden zerbrechlicher Natur sind, so können sie nämlich mit dem Diaphragma nicht so fest zusammengepreßt sein, daß auch die sägezahnähnlichen Kämme a der Elektroden mit mathematischer Genauigkeit sich gas-, luft- und wasserdicht an das Diaphragma A^1 anlegen.

Es wird dem Wasser immer noch Gelegenheit bleiben, wenn auch nur sehr langsam, was jedoch hinreichend ist, herabzusickern.

Ausübung und Diskussion: Diese Ausführungsform hat meines Wissens keine Anwendung gefunden, im übrigen vgl. II. Teil.

43. D.R.P.Nr. 89782. Ausgegeben den 19. Dez. 1896. Dr. C. Hoepfner in Berlin. Elektrolytischer oder galvanischer Apparat. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 25. November 1894 ab.

Patentanspruch: Ein elektrolytischer oder galvanischer Apparat, welcher aus mit parallel verlaufenden und vorteilhaft nach hinten zu sich erweiternden Nuten versehenen Elektrodenplatten durch derartiges Aufeinanderlegen derselben unter Zwischenlagen von geeigneten Membranen zusammengesetzt ist, daß die Nuten aufeinander zu liegen kommen und der Elektrolyt sich lediglich in den durch die Nuten gebildeten Räumen befindet bzw. bei Verbindung dieser Nutenräume durch Aussparungen und dergleichen zirkuliert

Beschreibung. Elektrodenplatten *a, a* (Fig. 61) aus Feinsilizium, Kohle usw. werden unter Zwischenschaltung von Diaphragmen *b, b* aus Asbestpappe oder dergleichen filterpressenartig verbunden und derart zusammengestellt, daß die ausgesparten Nuten einander gegenüberstehen. Der Elektrolyt zirkuliert in den Nuten, die durch Bohrungen miteinander verbunden sind. Man kann viele Platten zu einem Block vereinigen und gewinnt so einen Elektrolyseur, der für hohe Polspannungen verwendbar ist

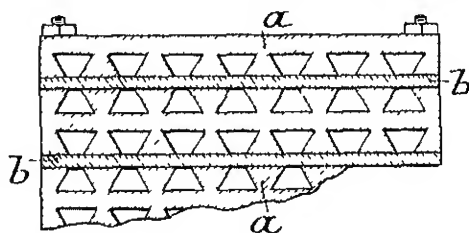


Fig. 61

Ausübung unbekannt

Diskussion. Beim Schadhaftwerden eines einzigen Diaphragmas oder einer einzelnen Plattenelektrode muß der ganze Block auseinandergenommen werden. Die Elektroden scheinen bipolar geschaltet zu sein, sie dienen also auf einer Seite als Kathode, auf der anderen als Anode, diesen Anforderungen entsprechen nur Elektroden aus Graphit, sie dürften aber in dieser vertikalen Anordnung ohne Gegenbewegung des Elektrolyten einem schnellen Zerfall anheimgegeben sein, die stete Erneuerung und die Herstellung solcher Elektroden ist aber kostspielig.

Vorteilhafter wäre es, die Platten aus Isoliermaterial (etwa Zement) heizustellen und Elektroden in weiteren Nuten anzuordnen. Für gewisse elektrolytische Zwecke könnte ein solcher Apparat, wie er etwa schon 3 Jahre früher von Kellner (Brit. Pat. 5547 von 1891) vorgeschlagen wurde, zweckmäßig sein.

44. D. R. P. Nr. 94296. **Ed. Peyrusson** in Limoges. Elektrolytischer Apparat mit spiral- oder schraubenförmig gewundenen Elektroden.

Patentansprüche: 1. Eine Abänderung des durch das Patent Nr. 87338 geschützten elektrolytischen Apparates, gekennzeichnet durch den Ersatz der Schraubenelektroden durch Spiralelektroden, die den Elektrolyten zwingen, einen spiraligen Weg zurückzulegen.

2. Eine Abänderung des durch das Patent Nr. 87338 und Anspruch 1 geschützten Apparates, gekennzeichnet durch ineinander gelegte Schrauben- oder Spiralelektroden, wobei der Elektrolyt zweckmäßig nur in den einen Schrauben- bzw. Spiralgang eintritt und durch den benachbarten wieder zurückfließt.

Beschreibung: Spiralförmige Elektroden sind leichter herzustellen und gestatten die Anwendung blattförmiger Diaphragmen. Der Apparat soll allgemeine Anwendbarkeit besitzen (genannt wird die Elektrolyse von Wein und die Elektrolyse mit Wechselstrom).

Diskussion: Das Patent wurde der Vollständigkeit halber hier angeführt, obgleich es nicht wahrscheinlich ist, daß diese Zellenkonstruktion für die Elektrolyse von Alkalichloridlösung gewählt wurde, wie denn der Erfinder auch bei der Konstruktion nach D. R. P. Nr. 87338, Seite 68 kaum die Kochsalzzerlegung ins Auge gefaßt haben dürfte.

45. D. R. P. Nr. 105298. — Ausgegeben den 4. September 1899. **Herm. Schmalhausen** in Duisburg. Verfahren zur Zersetzung von Alkalichlorid oder anderer in Lösung befindlicher Stoffe durch Elektrolyse. — Patenteiert im Deutschen Reiche vom 26. November 1897 ab.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Elektrolyse von Salzlösungen oder dergleichen, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen dem Diaphragma, welches den mit dem Elektrolyten gefüllten Anodenraum abschließt, und der freiliegenden, durchlöcherichten oder anderweitig durchbrochenen Kathode ein aus weichen, porösen Stoffen hergestelltes Band ohne Ende in einer Richtung oder ein Bandstreifen hin- und herbewegt wird, welcher mit der zu gewinnen-

den Lauge in schwacher Lösung angefeuchtet wird, welche Flüssigkeit dann während des Durchpassierens zwischen Anode und Kathode angereichert und nach genügender Anreicherung aus dem Bande ausgepreßt wird.

2. Das Verfahren nach Anspruch 1 dahin abgeändert, daß das mit Flüssigkeit getränkte Band sich an der Außenseite der in Form langer, in der Bewegungsrichtung des Bandes angeordneter Metallstäbe sich direkt an das Diaphragma anlegenden Kathode vorbeibewegt.

3. Eine Vorrichtung zur Ausübung des Verfahrens nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß hinter dem Hauptbehälter mit der zu zersetzenden Flüssigkeit noch einer oder mehrere nicht mit Flüssigkeit angefüllte Behälter angeordnet sind, welche in gleicher Weise vom elektrischen Strom beeinflusst werden und dazu dienen, etwa durch das Diaphragma des Hauptapparates aus dem Anodenraum durchgedrungene Lösung zu zersetzen und so die im Bande enthaltene Lauge zu reinigen.

4. Das Verfahren nach Anspruch 1 dahin abgeändert, daß das Band mit der zu zersetzenden Lösung getränkt wird, während der Anodenraum keine Flüssigkeit enthält, vielmehr nur durch Anfeuchten der Anoden bzw. des Diaphragmas für gutleitende Verbindung gesorgt wird.

Beschreibung Eine horizontale Kathode aus durchlochem Blech ist in sehr geringer Entfernung über der oberen Öffnung eines seichten kastenförmigen Anodenraumes angeordnet. Der Zwischenraum wird von einem Band ohne Ende angefüllt, das aus weichem, porosem Stoff hergestellt ist, den Anodenraum abschließt und ständig bewegt wird.

Der Anodenraum kann mit Salzlösung gespeist werden, er kann aber auch leer bleiben, wenn das Band mit Lösung getränkt wird.

Während es zwischen den Elektroden durchgezogen wird, nimmt das Band Alkali auf, man kann es auch noch durch eine zweite ganz analog konstruierte Zelle streichen lassen, um mitgeführten Anolyt darin zu zersetzen. Das Band passiert darauf zwei Walzen, durch welche das Produkt der Elektrolyse ausgepreßt wird, in einem untergestellten Gefäß kann es leicht gesammelt werden.

Es werden verschiedene Kathodenformen besprochen usw.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Das Band müßte außerordentlich langsam bewegt werden, um halbwegs konzentrierte Lauge mitzuführen; in dieser Zeit würde sich bei so geringem Elektrodenabstande hauptsächlich Hypochlorit bilden. Die Anordnung weist eine überraschende Ähnlichkeit mit einer für direkte Bleiche vorgeschlagenen Konstruktion Dr. Kellners auf, die im D. R. P. Nr. 57610 am 12. September 1890 bereits beschrieben wurde.

46. D. R. P. Nr. 107917. Ausgegeben den 8. Januar 1900. **Dr. Willy Bein** in Berlin. Gasabzugseinrichtung für elektrolytische Apparate mit wesentlich horizontal angeordneten Elektroden. — Patentierte im Deutschen Reiche vom 19. April 1898 ab.

Patentanspruch: Gasabzugseinrichtung für elektrolytische Apparate mit horizontal oben und unten im Elektrolytbehälter an-

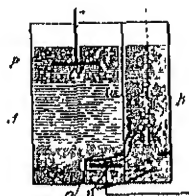


Fig. 62

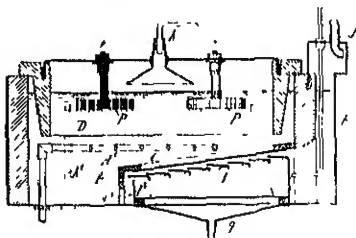


Fig. 64.

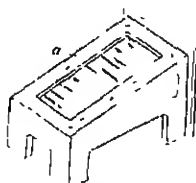


Fig. 63.

geordneten Elektroden, sofern zwischen denselben eine als Diaphragmaersatz unbeeinflusst zu haltende Schicht der Elektrolytflüssigkeit vorgesehen wird, dadurch gekennzeichnet, daß jede untere Elektrode von einem mit schräg liegender Membrandecke versehenen Rahmen

oder Kasten mit Ausschnitten an den Seitenflächen unter Ermöglichung des seitlichen Flüssigkeitsdurchtritts überdeckt wird und daß die an der unteren Elektrode sich entwickelnden Gase gezwungen werden, jenseits einer undurchlässigen Wand in einen Abzugsschlot zu entweichen

Beschreibung: Die Kathode wird unterhalb der Anode, etwas seitlich zu derselben verschoben angeordnet und mit einem Rahmen *a* bedeckt (Fig. 62 bis 64), dessen Seitenwände aus porösem Material bestehen. Die Speiselösung tritt im Zwischenraum zwischen beiden Elektroden *A'* ein. Der Elektrolyt durchfließt den Rahmen

in seitlicher Richtung und wird bei g abgezogen. Eine Hilfsleitung h' gestattet es, auch den Anolyten abzuleiten.

Ausübung: Das Patent ist von den Inhabern des Aussiger Glockenverfahrens erworben worden und wird von denselben, wahrscheinlich aus taktischen Gründen, aufrecht erhalten. Eine Ausübung findet meines Wissens nicht statt.

Diskussion: Die Anordnung soll eine Verminderung des Zellenwiderstandes herbeiführen und ist insoweit recht zweckmäßig. Unrationell ist aber die Führung des Elektrolyten, die ein Arbeiten mit hohen Stromausbeuten ausschließt.

47. D.R.P.Nr. 109248. Ausgegeben den 10. März 1900 **R. Girouard** in Westbrook. Speisevorrichtung für elektrolytische Zersetzungsapparate. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 28. Mai 1899 ab

Patentansprüche. 1. Speisevorrichtung für elektrolytische Apparate und dergleichen, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen dem Zersetzungsgefäß und dem Vorratsbehälter ein Speisebehälter zwischengeschaltet ist, welcher mit dem Vorratsbehälter durch einen, die freie Bewegung der Flüssigkeit hemmenden, engen Kanal verbunden und mit einem weiteren Auslaß zur freien Abfuhrung der zugeführten Flüssigkeit, ohne Stauung derselben, versehen ist, zum Zwecke, eine periodische Zufuhrung der Flüssigkeit zum Zersetzungsgefäß in kleinen, außer Zusammenhang miteinander stehenden Mengen zu bewirken

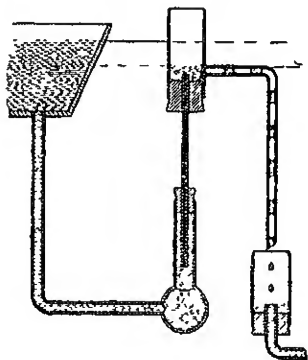


Fig 65

2. bis 4 unwesentliche Details der Anordnung

Beschreibung In wenig Worten besteht das gesteckte Ziel darin, die Speiselösung nicht in geschlossenem Strahle zufließen zu lassen, um Nebenschlüssen aus dem Weg zu gehen. Es wird daher eine Anordnung getroffen, bei welcher die Lösung Luft durch ein Rohr mitsaugt und sich deshalb in einzelne unzusammenhängende Tropfen auflöst. Siehe Fig 65

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Es ist klar, daß man dasselbe Ziel erreicht, wenn man die Lösung aus einer Spitze frei herabtropfen läßt. (Dieses Patent ist mit dem Brit. Pat. 10205 von 1899 identisch.)

48. D. R. P. Nr. 111289. Ausgegeben den 21. Juni 1900. **James Hargreaves** in Farnworth-In-Widnes (Lancaster, England). Herstellung einer Diaphragmenelektrode für elektrolytische Zellen. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 20. Oktober 1898 ab.

Patentansprüche: 1. Herstellung einer Diaphragmenelektrode für elektrolytische Zellen, dadurch gekennzeichnet, daß eine Drahtgewebe- oder eine perforierte Metallplatte *a* mit einer dünnen Lage *b* aus zeitweilig widerstandsfähigem Material, wie Papier oder Ton, bedeckt, hierauf eine Schicht *c* aus hartem bzw. dichtem Material, wie Portlandzement oder dergleichen, aufgelagert und schließlich eine Deckschicht *d* aus weichem oder porösem Material, wie Asbest, Schlackenwolle, Ton oder dergleichen, angeordnet und so ein geschichtetes Diaphragma gebildet wird, welches auf der einen Seite dicht und auf der anderen porös ist.

2. Die Herstellung einer Diaphragmenelektrode nach Anspruch 1 in der Weise, daß man als zeitweilig widerstandsfähiges Material eine lösliche Substanz verwendet.

3. Die Herstellung einer Diaphragmenelektrode nach Anspruch 1 bzw. 2 in der Weise, daß man als poröses Material eine Mischung aus Asbest und Kalk verwendet, die durch eine Lösung von Natriumsilikat gehärtet ist.

Beschreibung: Vorliegende Erfindung betrifft die Herstellung der besonderen Diaphragmenkathode, wie sie bei der Elektrolyse von Salzen gemäß Patent 70047 angewendet wird

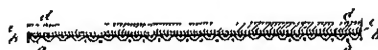


Fig. 66.

Nach vorliegender Erfindung wird das Diaphragma aus zwei Schichten gebildet, welche durch eine dritte Schicht mit der Elektrode verbunden werden. Bei der Herstellung dieser Diaphragmenelektrode wird das Drahtnetz *a* (Fig 66) auf einem geeigneten Rahmen fest ausgestreckt und mit einer biegsamen, porösen oder schwammigen Substanz *b*, wie z. B. Ton oder Papier, bedeckt, welche geeignet ist, für einige Zeit eine haltbare Schicht zu bilden. Das harte und dichte Material *c* wird alsdann auf die Oberseite dieser Substanz aufgebracht. Gewünschtenfalls kann als Kathode auch perforiertes Metall benutzt werden. Da das harte und dichte Material dem elektrischen Strom einen hohen Widerstand entgegensetzt, empfiehlt es sich, dasselbe so dünn wie möglich herzustellen. Wenn auch für die Herstellung des Diaphragmas nach vorliegender Erfindung die Anwendung eines bestimmten Materials für

den harten und dichten Teil des Diaphragmas nicht Erfindungsgegenstand ist, so mag doch bemerkt werden, daß Portlandzement für diesen Zweck sich in vielen Fällen als geeignet erwiesen hat. Der Zement wird vorteilhaft in einer solchen Konsistenz angewendet, daß er mit Hilfe einer Bürste oder Kelle in Form eines dünnen, aber vollkommen zusammenhängenden Überzuges aufgebracht werden kann, jedoch kann er auch in Pulverform auf die poröse oder schwammige Substanz ausgebreitet und dann mit Hilfe eines nassen Pinsels zur Erhärtung gebracht werden. Nach der Aufbringung dieses Überzuges aus hartem und dichtem Material *c* wird eine Decke *d* aus weichem und porösem Stoff, z. B. Asbest, Schlackenwolle, Ton oder dergleichen, auf diesen Überzug aufgebracht. In der Praxis hat sich ein Material aus Asbest und Kalk, der durch Sättigung mit einer Natriumsilikatlösung gehärtet wird, als vorteilhaft erwiesen. Sobald diese Diaphragmen in den Zellen der sogenannten horizontalen Form benutzt werden sollen, kann die Decke *d* aus losem Asbestbrei oder einem leichten amorphen Niederschlag (z. B. Magnesiumsilikat) bestehen. In manchen Fällen kann man diese Materialien in solcher Menge benutzen, daß dadurch der Raum zwischen dem Diaphragma und der Anode ausgefüllt wird.

Eine derartige Diaphragmenelektrode zeigt namentlich durch die Anordnung der porösen, schwammigen oder plastischen Schicht *b*, welche nur zeitweise widerstandsfähig ist, einen nicht zu unterschätzenden Vorteil. Sobald nämlich dieses entfernbare Material nachträglich entfernt ist, besitzt zwar das Diaphragma die äußeren Konturen der Kathode, aber es bildet sich ein gewisser Zwischenraum, der mit Flüssigkeit (Elektrolyt) durch kapillare Attraktion gefüllt ist, es wird hierdurch genügend freier Durchgang für Wasser aus dem kondensierten Dampf geschaffen, der zur Beseitigung der Alkalilösung benutzt wird. Wo dieser freie Durchgang zum Wegwaschen nicht vorhanden ist, geht die starke Alkalilauge infolge von Osmose in den Anodenraum, wo sie Chlorate bildet und die Kohlenanode zerstört, hierdurch wird Kohlensäure gebildet, die sich mit dem Chlor vermischt. Das in dem Kathodenraum befindliche Alkali wird ebenfalls verschlechtert, weil das Salz, welches infolge der Osmose von dem Anodenraum in den Kathodenraum tritt, sich mit Alkali mischt, wodurch das gewonnene Produkt weniger rein und in geringerer Ausbeute gewonnen wird.

Der Zweck der weichen, schwammigen, porösen inneren Lage der eigentlichen Diaphragmas ist der, das Alkali festzuhalten, welches durch Osmose in die Anodenzone zurückgelangt, und seine leichte

Vermischung mit dem in der Anodenzelle vorhandenen Elektrolyten zu verhindern, so daß die osmotische Tätigkeit des Diaphragmas zuerst auf dieses Alkali wirkt und es zu der Kathodenseite des Diaphragmas zurückbringt, und zwar unabhängig von der elektrolytischen Osmose. Es ist hierbei zu berücksichtigen, daß die einfache Osmose mit gleicher Leichtigkeit das Alkali von dem Kathodenraum zu dem Anodenraum und umgekehrt führt, und daß diese Wirkung stets vor sich geht, gleichgültig, ob eine elektrolytische Tätigkeit vorhanden ist oder nicht; es muß daher alles, was die Entfernung des Alkalis von der Kathodenseite des Diaphragmas erleichtert, unter sonst gleichen Verhältnissen die Reinheit des Produktes erhöhen.

Um eine leichte Entfernung der Produkte der elektrolytischen Zersetzung von der Kathodenoberfläche zu ermöglichen, kann man auch zweckmäßig auf der Kathode vor ihrem Gebrauch einen Metalloxydniederschlag erzeugen oder auch die Oberfläche dieser Kathode mit einer dünnen Schicht einer löslichen Substanz bedecken, welche nach ihrer Auflösung einen kleinen Zwischenraum zwischen dem Diaphragma und dem die Kathode bildenden Drahtnetz freiläßt. Der Metalloxydniederschlag wird durch den elektrischen Strom zu Metall reduziert und erzeugt auf der Kathode einen rauen oder schwammartigen Überzug, welcher die Wirkung der Kathode kräftiger und schneller gestaltet, das Entweichen des Wasserstoffs erleichtert, die Polarisation verringert und eine größere Kathodenoberfläche in Berührung mit der Flüssigkeit hält. Die Anoden können hierbei derart angeordnet werden, daß sie eine Art Rost bilden, auf welchem oder gegen welchen das zu zersetzende Salz ruht.

Ausübung und Diskussion im II. Teil.

49. D.R.P.Nr. 112818 Ausgegeben den 1. Sept. 1900. **H. Carmichael** in Boston. Speisevorrichtung für elektrolytische Zersetzungsapparate. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 28. Mai 1899 ab.

Patentansprüche: 1. Speisevorrichtung für elektrolytische Zersetzungsapparate und dergleichen mit auf einer drehbaren oder oszillierenden Welle angeordneten Speisepfeifen, welche die Speiseflüssigkeit aus einem Vorratsbehälter entnehmen und intermittierend an den zu speisenden Apparat abgeben, dadurch gekennzeichnet, daß die Raumverhältnisse zwischen dem Kopf und dem Rohr der Speisepfeifen so gewählt sind, daß der Flüssigkeitsinhalt der Pfeife

beim Beginn des Heraustretens der Schöpföffnung aus der in dem Vorratsbehälter *A* befindlichen Flüssigkeit größer ist, wie beim Beginne der Entleerung der Pfeife durch die Mündung *M* und beim Fortschreiten des Heraustretens der Schöpföffnung bis zum Beginne der Entleerung dauernd abnimmt, zum Zwecke einer gleichförmigen Speisung trotz schwankendem Flüssigkeitsniveau im Vorratsbehälter.

2. Speisevorrichtung für elektrolytische Zersetzungsapparate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die vom Rohr der Schöpfpfeife abgewendete Kante der Schöpföffnung bei der Aufwärtsbewegung der Pfeife zuerst und vor der dem Rohre zugewandten Kante *L* aus der Flüssigkeit im Vorratsbehälter heraustritt.

Beschreibung: Es werden Speisepfeifen verwendet, welche den kurzen englischen Pfeifen in der Form ähnlich sehen, nur daß der weitere Pfeifenraum schief abgeschnitten ist. Die Pfeifen werden durch eine Welle mit Exzenter in oszillierende Bewegung um einen Punkt versetzt derart, daß der weitere Pfeifenraum sich bald senkt und in einem Vorratsgefäß schöpft, bald hebt und die geschöpfte Lösung durch den Pfeifenstiel ausfließen läßt. Die Anordnung wird so getroffen, daß die auf diese Art beförderten Flüssigkeitsmengen unabhängig bleiben vom jeweiligen Niveaustande im Vorratsgefäß.

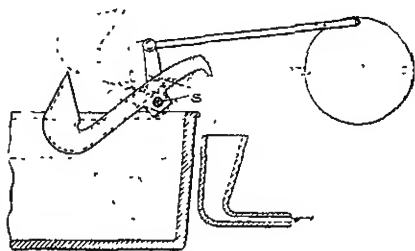


Fig 67

Ausübung: Diese Art der Speisung dürfte in der Anlage verwendet werden, die nach Carmichaels Verfahren (siehe S. 60 ff und II Teil) eingerichtet ist. Das Patent ist identisch mit dem U. S. A. Patent 637851.

50 D R P Nr. 113055 Ausgegeben den 28. August 1900 **James Hargreaves** in Farnworth-In-Widnes (Lancaster, England) Apparat zur Ausführung der durch Patent Nr. 76047 geschützten Elektrolyse von Salzlösungen — Patentiert im Deutschen Reiche vom 19. Januar 1900 ab.

Patentansprüche: 1. Apparat zur Ausführung der durch Patent Nr. 76047 geschützten Elektrolyse von Salzlösungen, gekennzeichnet durch die Anordnung einer Reihe geneigter, von der Wandplatte *c* bis zur Kathodenoberfläche *d* reichender Metallstreifen oder Platten *b* in der Kathodenkammer, wodurch die Kathode in dichter

Berührung mit dem Diaphragma gehalten und der kondensierte Dampf gegen die Kathodenoberfläche derart gerichtet wird, daß das Kathodenprodukt vollständig und leicht von der Kathode entfernt wird.

2. Der durch Anspruch 1 gekennzeichnete Apparat mit der Befestigung der geneigten Streifen an der Wandplatte dadurch, daß man diese Streifen in einen Kitt oder Zement einbettet, wobei gleichzeitig ein Wärmeverlust aus der Zelle vermieden wird.

3. Der durch Anspruch 1 bzw. 2 gekennzeichnete Apparat mit Auszahnungen oder Öffnungen an der unteren Kante *i* der schräg gerichteten Streifen oder Platten *b* derart, daß dem Dampf oder den Gasen freier Durchgang über der Oberfläche der Kathode ermöglicht wird.

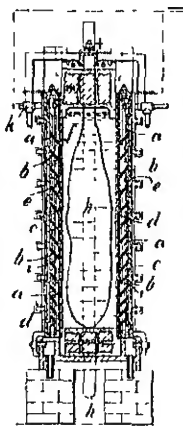


Fig. 68.

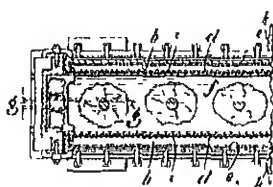


Fig. 69

Beschreibung. Vorliegende Erfindung betrifft eine Verbesserung an elektrolytischen Apparaten, die zur Ausführung der durch das Patent Nr. 76047 geschützten Art der Elektrolyse von Salzlösungen dienen (vgl. auch die Patentschrift Nr. 83527). Es soll hierdurch sowohl die Alkaliherstellung wirksamer gemacht, als auch die Einrichtung des Apparates verbilligt, sowie dessen Wirkung erleichtert werden.

Auf den Abbildungen ist ein Apparat mit der Verbesserung gemäß vorliegender Erfindung durch Fig. 68 und 69 im Querschnitt und in oberer Ansicht mit teilweisem Schnitt veranschaulicht.

In dem Kathodenraum *a* ist eine Reihe von Streifen *b* aus Kupfer oder einem anderen geeigneten Metall derart angeordnet, daß sie von der Wandplatte *e* nach der Kathode *d* zu abwärts geneigt sind. Diese Streifen veranlassen den kondensierten Dampf oder die sonstige im Kathodenraume gebildete Flüssigkeit nach der Oberfläche der Kathode zu fließen und das Alkali, sobald es auf dieser Oberfläche der Kathode und des Diaphragmas gebildet ist, vollständig und äußerst schnell fortzuwaschen. Um diese schrägen Streifen an der Wandplatte in ihrer Lage zu halten, werden sie in Kitt oder Zement *c* eingebettet, welcher außerdem als Wärmeisoleiter dient und so Wärmeverlust aus der Zelle verhindert.

Die schrägen Streifen *b* dienen auch dazu, die Kathode *d* in dichter Berührung mit dem Diaphragma zu halten. Die unteren Kanten *i* dieser schrägen Streifen sind mit geeigneten Auszahnungen oder Öffnungen versehen, damit der Dampf und die Gase freien Durchtritt zur Oberfläche der Kathode haben. Mit Hilfe der Injektoren *k/k* wird Kohlensäuregas und Dampf in die Kathodenräume *aa* eingeführt.

Die angereicherte Salzlösung tritt durch Rohr *g* unten in die Anodenkammer *f*; die ausgebrauchte Lösung geht mit dem Chlor durch ein Rohr *h*, welches bis an den Flüssigkeitsspiegel reicht, von dem Anodenraume nach einem Behälter, wo das Gas von der Flüssigkeit getrennt und diese wieder mit Salz angereichert wird.

Um die Berührung zwischen der Kathode und dem Diaphragma vollständiger zu gestalten, kann die Drahtnetzkatode gewalzt werden, so daß die vorspringenden Drahtteile an den Kreuzungsstellen abgeflacht werden (vgl. Patentschrift Nr. 109485).

Ausübung und Diskussion: siehe II. Teil.

51. D. R. P. Nr. 114391. Ausgegeben den 29. Okt. 1900. **Raphael Eycken** in Lille, **Charles Leroy** in Wasquehal und **René Moritz** in Lille. Zum Aufbau elektrolytischer Zersetzungsgapparate geeignetes Elektrodensystem. — Patente in Deutschland vom 20. Juli 1890 ab.

Patentansprüche: 1. Zum Aufbau elektrolytischer Zersetzungsgapparate geeignetes Elektrodensystem, bestehend in einer aus irgend einem Materiale hergestellten Platte mit vorspringendem Rande, welche oben und unten mit eventuell durch Auskohlungen miteinander verbundenen Kanälen (*bb'* bzw. *cc'*) versehen ist, und der an der Innenfläche dieser Platte angeordneten, aus einem Drahtnetz oder einem gelochten, gewellten Blech oder aus einzelnen Kohlenstäben gebildeten eigentlichen Elektrode (*gg'*).

2. Ein elektrolytischer Zersetzungsgapparat, welcher mittels nach Anspruch 1 eingerichteter Elektrodenplatten unter Zwischenlegung von Diaphragmen filterpressenartig aufgebaut ist.

Beschreibung: Der Apparat weist einige Ähnlichkeit mit der Seite 83 beschriebenen Anordnung Höpfners eine noch größere mit derjenigen Kellners Brit. Pat. 20713 von 1891 auf. Die filterpressenartig zusammen-

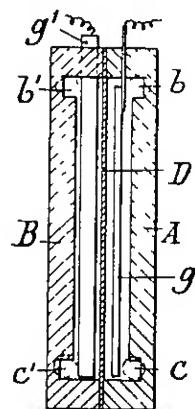


Fig. 70

gepaßten Platten werden wie bei Kellner aus Isoliermaterial hergestellt und tragen keine Nuten, sondern lassen weite Räume frei, in denen die Kathoden g und die Anoden g' angeordnet sind. Das Diaphragma wird eingeklemmt. Die Speisung erfolgt durch die Kanäle e, e' , die Abführung durch b, b' . Es sollen Lösungen mit 100 g NaOH im Liter mit einer Ausbeute von 320 g pro Kilowattstunde gewonnen werden (die Zellenspannung wird leider nicht angegeben und so läßt sich die Stromausbeute daraus nicht berechnen, sie würde bei 4 Volt rund 85 % betragen).

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Konstruktiv ist die Anordnung sauber, ohne Gegenbewegung des Elektrolyten können aber nur mäßige Stromausbeuten erzielt werden.

52. D. R. P. Nr. 116 411. Ausgegeben den 22. Dezember 1900. **Société Anonyme Suisse de l'Industrie Elektro-Chimique „Volta“** in Genf (Schweiz). Verfahren und Vorrichtung zur Elektrolyse von Alkalichloridlösungen. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 21. März 1899 ab.

Patentansprüche. 1 Verfahren zur Elektrolyse von Alkalichloridlösungen, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Teil des erzeugten Chlors außerhalb des elektrolytischen Apparates in regulierbarer Weise mit einem Teil des erzeugten Wasserstoffes verbindet, um die gerade notwendige Menge Salzsäure zur Zerstörung der in den Anodenkammern auftretenden Sauerstoffverbindungen des Chlors zu erhalten, und die so erzeugte Salzsäure kontinuierlich in diese Kammer einführt.

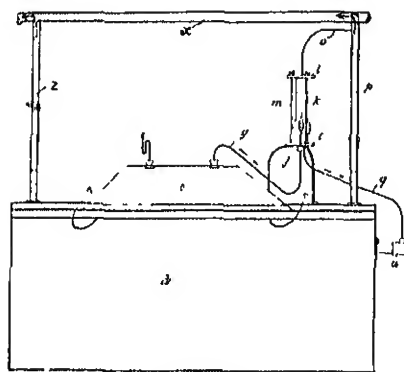


Fig 71

2. Eine Vorrichtung zur Ausführung des Verfahrens nach Anspruch 1, die mit einem oder mehreren elektrolytischen Apparaten verbunden werden kann, bestehend im wesentlichen aus einer Glocke oder dergleichen, die einen Teil des erzeugten Wasserstoffes aufnimmt und in regelbarer Weise mit einem

aus einem allseitig geschlossenen Biener bestehenden Chlorwasserstoffherzeuger in Verbindung steht, in welchen durch eine geeignete

Rohrleitung ein Teil des erzeugten Chlors eingeführt und aus welchem die erzeugte Salzsäure durch ein geeignet angebrachtes Rohr in den Apparat zurückgeleitet wird.

Beschreibung: Die Art der Anordnung ist aus Fig. 71 wohl ohne weiteres ersichtlich.

Ausübung: In der Soc. Volta dient das Verfahren als Hilfsverfahren bei der Elektrolyse mit der Zelle Outhenin-Chalandres.

Diskussion. Die vorliegende Beschreibung drängt die Vermutung auf, daß die Anoden in den Zellen Outhenin-Chalandres schnell verzehrt werden, zu ihrem Schutze wird dann Salzsäure in den Anolyten geleitet, um das Alkali daselbst zu neutralisieren. Die Anoden werden dadurch vor schnellem Zerfall wohl bewahrt, man gibt aber eine entsprechende Menge Kathodenprodukt verloren. Ob es nicht einfacher wäre, flüssige Salzsäure etwa mit der Speiselösung zuzuführen, mag dahingestellt bleiben; es wurde dies bereits 1891 von Le Sueur patentiert (siehe Brit. Pat. Nr. 15050 vom 5. September 1891)

53. D R P. Nr. 121031 Ausgegeben den 20. Juni 1901 **Gustav Schollmeyer** in Dessau. Verfahren zur Darstellung von Soda und Pottasche mit Hilfe des elektrischen Stromes Patentiert im Deutschen Reiche vom 3. März 1900 ab.

Patentansprüche 1. Verfahren zur Darstellung von Soda und Pottasche mit Hilfe des elektrischen Stromes, dadurch gekennzeichnet, daß man Ätznatron- bzw. Atzkalklauge, in welcher mit Salpetersäure vorbehandelte Kohle in irgendeiner Weise aufgelöst worden ist, in der positiven Zelle der Elektrolyse unterwirft, wobei durch Oxydation der gelösten Kohle Kohlensäure entsteht, welche die Bildung von Soda bzw. Pottasche bewirkt

2. Die Ausführung des durch Anspruch 1 geschützten Verfahrens in der Weise, daß man Ätznatron- bzw. Atzkalklauge in der positiven Zelle unter Benutzung von Anoden, welche aus mit Salpetersäure behandelter Kohle bestehen, der Elektrolyse unterwirft, so daß gleichzeitig mit der Auflösung der Kohle deren Oxydation zu Kohlensäure und damit die Bildung von Soda bzw. Pottasche bewirkt wird

3. Die Ausführung des durch Anspruch 1 geschützten Verfahrens in der Weise, daß man Chlornatrium- bzw. Chlorkaliumlösung in der üblichen Weise, aber unter Benutzung von Kathoden, welche aus mit Salpetersäure behandelter Kohle bestehen, der

Elektrolyse unterwirft und die so in der negativen Zelle gewonnene Lauge dann in der positiven Zelle dem elektrischen Strome aussetzt.

Beschreibung: Soweit die Chloridelektrolyse hier ins Spiel kommt, soll sie lediglich kathodisch durchgeführt werden, um Alkali zu bilden, das mit anodisch entwickelter Kohlensäure neutralisiert werden soll.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Das vorgesteckte Ziel ist durchaus nicht erstrebenswert, der Vorschlag ist kommerziell verkehrt, eine Diskussion der technischen Seite kann deshalb unterbleiben.

54. D. R. P. Nr. 121932. Ausgegeben den 5. Juli 1901. **Henri Albert Cohn** in Paris und **Edmund Geisenberger** in Chêne-Bourg. Verfahren zur elektrolytischen Herstellung von Ätzalkali und Chlor aus Chloralkalilösungen. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 4. April 1900 ab.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur elektrolytischen Herstellung von Ätzalkali und Chlor aus Chloralkalilösungen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Elektrolyse unter einer derart starken Abkühlung der Alkalichloridlösung, welche mit einer leichten und indifferenten Substanz, wie Naphta bedeckt sein kann, ausführt, daß das entstandene Ätzalkali sofort in fester Form ausgeschieden wird, und das feste Ätzalkali von der Lösung trennt, zum Zwecke, eine Vermischung des Ätzalkalis mit der Alkalichloridlösung und dem entwickelten Chlor zu verhindern.

2. Apparat zur Ausführung des Verfahrens nach Anspruch 1, bestehend im wesentlichen aus einem in einem Kühlraum um zwei hohle Zapfen drehbaren, mit einem Kratzmesser oder dergleichen versehenen und als Kathode dienenden Zylinder, in welchem zwei Gefäße derart angeordnet sind, daß das eine, zur Aufnahme der Anode dienende Gefäß mit dem einen hohlen Zapfen und das andere, zur Aufnahme des abgeschiedenen festen Ätzalkali dienende Gefäß mit dem anderen hohlen Zapfen in Verbindung steht.

Beschreibung: Ein mit Hohlzapfen versehener drehbarer Hohlzylinder bildet die Kathode, sein Innenraum dient als Kühlraum. Die Kühlung soll so energisch durchgeführt werden, daß das Ätzalkali sich sofort in fester Form abscheidet. Durch Kratzmesser soll es dann von der rotierenden Kathode entfernt werden.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Der Vorschlag, den Elektrolyten abzukühlen, wurde schon im D. R. P. Nr. 53395 von Nahnsen vorgebracht (vgl.

Seite 21 f.), dieser begnügte sich auf ca. 0° abzukühlen, während die Abkühlung hier auf -30° bis -38° getrieben werden soll. Bei so tiefen Temperaturen ist aber die Elektrolyse undurchführbar, weil sich schon viel früher Kiyohydrat bildet. Übrigens scheidet sich das Chlorid vor dem Hydroxyd ab.

55. D. R. P. Nr. 130 049. Ausgegeben den 1. Mai 1902. **Wilfred Barnes** in Lynn. Vakuumapparat zur Elektrolyse von Lösungen, welche während der Elektrolyse gasförmige Zersetzungsprodukte liefern. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 23. Januar 1900 ab.

Patentanspruch: Vakuumapparat zur Elektrolyse von Lösungen, welche während der Elektrolyse vorzugsweise gasförmige Zersetzungsprodukte liefern, gekennzeichnet durch die kombinierte Anordnung von luftdicht verschließbaren Zersetzungszellen mit selbsttätig den Flüssigkeitsstand in den Zersetzungszellen regelnden, luftdicht geschlossenen Speisevorrichtungen und unterhalb der Zellen angeordneten, ebenfalls luftdicht geschlossenen Behältern zum Auffangen des aus den Elektrodenkammern abfließenden gebrauchten Elektrolyten in der Weise, daß in diesen Behältern gleichzeitig dasselbe Vakuum erzeugt werden kann, zum Zwecke, die Elektrolyse ununterbrochen und selbsttätig zu gestalten.

Beschreibung: Das Evakuieren ist aus dem D. R. P. 30 554, Seite 17 bekannt. Hier sollen sämtliche Kammern an dieselbe Vakuumleitung geschlossen werden, offenbar um Überdruck, Niveauschwankungen usw. auszuschließen.

Ausübung. unbekannt

Diskussion siehe Diskussion Seite 17

56. D. R. P. Nr. 133 186. Ausgegeben den 9. Juli 1902. **André Brochet** und **Georges Ranson** in Paris. Verfahren zur Darstellung von Ätzalkalien auf elektrolytischem Wege — Patentiert im Deutschen Reiche vom 6. August 1901 ab.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Ätzalkalien auf elektrolytischem Wege, dadurch gekennzeichnet, daß als Kathodenflüssigkeit eine wässrige Alkalichloridlösung und als Anodenflüssigkeit eine wenigstens 130 g Alkalisulfid im Liter enthaltende Alkalichloridlösung zur Verwendung gelangt.

Beschreibung. Die Elektrolyse wird bei 40° mit 400 bis 500 Ampères Anodenstromdichte durchgeführt. Die Zelle wird durch ein Diaphragma unterteilt. Im Anodenraum bildet sich erst

ein Polysulfid, aus dem Schwefel durch Steigerung der Stromdichte abgeschieden wird.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Alkalisulfide reagieren alkalisch, ein Anodenangriff wird also wohl auch in solcher Lösung erfolgen. Scheidet sich Schwefel anodisch ab, so kann er Übergangswiderstände bilden. Kommerziell dürfte das Verfahren nicht lohnend sein, auch dann nicht, wenn es glatt durchführbar sein sollte.

57. D. R. P. Nr. 141187. Ausgegeben den 25. Mai 1903. **Österreichischer Verein für Chemische und Metallurgische Produktion** in Aussig. Apparat zur ununterbrochenen Elektrolyse von Lösungen der Alkalichloride. — Patenteiert im Deutschen Reiche vom 17. Januar 1900 ab.

Patentansprüche: 1. Ein Apparat zur ununterbrochenen Elektrolyse von Lösungen der Alkalichloride, bestehend aus einzelnen oder zu mehreren in ein entsprechend geformtes, als Bad oder Wanne dienendes, mit einem Ablauf versehenes Gefäß eingesetzten Zellen, die so eingerichtet und angeordnet sind, daß außerhalb und seitlich der aus einem für Flüssigkeiten undurchlässigen Material gefertigten Zelle, die oben geschlossen und unten offen ist, die Kathode, innerhalb dagegen die horizontal gelagerte Anode und über dieser die Zufuhrstellen für die Elektrolytlösung sich befinden, dadurch gekennzeichnet, daß der Anodenkörper, der unter Umständen auch mit Durchbrechungen versehen sein kann, den Horizontalquerschnitt der Zelle so vollständig ausfüllt, daß die Kommunikation zwischen dem Zellenraum oberhalb der Anode und dem Raum unterhalb derselben nur durch enge Spalten vermittelt wird, zu dem Zweck, daß die in den Raum oberhalb des Anodenkörpers zugeführte Elektrolytlösung nur durch diese Spalten in den Raum unterhalb der Anode herabfließen kann, und auf diesem Wege durch die am Anodenkörper entwickelten und von diesem aufsteigenden Chlorblasen stetig mit der im Gehalt an Alkalichlorid bereits geschwächten Anodenlauge innig und gleichmäßig vermischt wird.

2. Eine Ausführungsform des durch den Anspruch 1 geschützten Apparates, bei welcher der Vertikalabstand der unteren Anodenfläche von dem Niveau des unteren Zellrandes mindestens 0,5 cm für jedes zu erzielende Prozent an Alkalihydrat in der ablaufenden alkalischen Lauge beträgt.

Beschreibung: In der britischen Patentschrift 16129 vom Jahre 1898 ist ein Verfahren zur Elektrolyse von Chloralkalien beschrieben, welches dazu bestimmt ist, unter Anwendung horizontal liegender Kathoden und Anoden, von denen letztere in unten offenen, oben geschlossenen, in ein äußeres Gefäß eintauchenden Zellen mit parallelen undurchlässigen Wänden so untergebracht sind, daß zwischen der unteren Fläche der Anode und dem Niveau des unteren Zellrandes ein beträchtlicher Abstand bleibt, während die Kathoden sich an der Außenseite der Zellen befinden, den kontinuierlichen Betrieb der Elektrolyse von Chloralkalilösungen bei möglichst hoher Stromausbeute und gleichzeitiger, weitgehender Anreicherung der resultierenden Ätzalkalilauge unter möglicher Schonung des Anodenmaterials praktisch durchführbar zu gestalten.

Zur Erreichung dieses Zieles wird die flüchtige konzentrierte Elektrolytlösung kontinuierlich oder in kurzen Intervallen unter möglichst gleichmäßiger Verteilung über den ganzen Horizontalquerschnitt der Zelle in den Anodenraum, und zwar oberhalb des Anodenkörpers eintreten gelassen, während in gleichem Maße die Kathodenlauge aus dem äußeren Gefäße durch einen Überlauf abtropfen gelassen wird. Es wird damit bezweckt

1. Eine möglichst innige, durch die von der Anode aufsteigenden Chlorblasen bewirkte Vermengung der nachgefüllten, mit der im Anodenraum schon vorhandenen, im Elektrolytgehalt geschwachten Lauge und somit die Erhaltung einer möglichst gleichbleibenden Konzentration der letzteren und wird dadurch die bei fortschreitender Verarmung der Lauge im Elektrolytgehalt eintretende, für die Anoden verderbliche Sauerstoffentwicklung vermieden

2. Eine stetige, gleichmäßige Abwärtsbewegung der zwischen der unteren Fläche der Anode und dem unteren Rande der Zelle befindlichen Flüssigkeit, wodurch erreicht wird, daß bei richtiger Regulierung des Zulaufes diese Abwärtsbewegung der Flüssigkeit mit derselben Geschwindigkeit stattfindet, mit welcher das aus dem Kathodenraum bzw. dem unteren Teile des Innenraumes der Zelle infolge der Ionenwanderung der Anode zustrebende Alkali nach aufwärts wandert und somit die Lage der Trennungszone zwischen der Anoden- und der Kathodenlauge in einem bestimmten, gleichbleibenden Abstände von der Anode erhalten wird, was in den Stand setzt, die die Stromausbeute beeinträchtigende und die Zerstörung der Anodensubstanz bedingende Bildung von Hypochloriten und Chloraten in der Umgebung der Anode zu verhindern; endlich

3. die Ausbildung einer zwischen der erwähnten Trennungszone und dem Niveau des unteren Randes der Zelle auftretenden Schichtung d. i. einer Folge von stetig ineinander übergehender, horizontaler Flüssigkeitsschichten, welche entsprechend dem Dichtenunterschiede am tiefsten Punkte den angestrebten Maximalgehalt an Ätzalkali zeigen, nach aufwärts aber an Alkaligehalt abnehmen und in der erwähnten Trennungszone, in der sie an die freies Chlor enthaltende Anodenlauge grenzen, ein Minimum an Ätzalkali enthalten, wodurch die Aufgabe gelöst erscheint, eine stark angereicherte Alkalilauge herzustellen und dennoch die durch Diffusion des freien Alkalis in die Umgebung der Anode entstehenden Verluste nahezu völlig zu vermeiden.

Bei der praktischen Durchführung dieses Verfahrens, welches als das beste und einfachste unter den ohne Anwendung von Quecksilberkathoden arbeitenden Verfahrensarten für die Elektrolyse von Alkalichloriden erkannt wurde, wurde nun gefunden, daß zur Sicherung des vollen Erfolges in der Ausführung dieses Verfahrens die Anwendung eines Apparates von ganz bestimmten Konstruktionsverhältnissen notwendig ist, und wurde insbesondere festgestellt, daß

1. der Anodenkörper den Horizontalquerschnitt der Zelle so weit ausfüllen muß, daß die oberhalb desselben zufließende Elektrolytlösung nur durch enge Zwischenräume, welche sich entweder zwischen der Anode und der Zellwand oder, bei Anwendung mehrerer Anoden, zwischen diesen, oder endlich im Körper der Anode selbst (als Löcher, Schlitze, Spalten und dergl.) befinden, nach abwärts bewegen kann, da nur auf diese Weise ohne Anwendung anderer Hilfsmittel eine innige Durchmischung der zufließenden Elektrolytlösung mit der schon vorhandenen, die Anode umgebenden Lauge durch Vermittlung der durch dieselben Zwischenräume aufsteigenden Chlorblasen erreichbar ist,

2. ein ganz bestimmtes Verhältnis zwischen dem Abstände der unteren Anodenfläche und dem Niveau des unteren Zellrandes bei gegebenem Horizontalquerschnitt der Zelle und dem Alkaligehalte der erzielten Ätzalkalilauge bestehen muß, so daß zur Erreichung des Maximums des Alkaligehaltes ein bestimmtes Maß dieses Abstandes eingehalten werden muß, und zwar wurde gefunden, daß dieser Abstand mindestens 0,5 cm für jedes Prozent Alkalihydriat in der abfließenden Kathodenlauge betragen muß. Selbstverständlich hat die Einhaltung der unter 2. angeführten Bedingung nur dann Erfolg, wenn durch die unter 1. normierte An-

ordnung der Anode für den Zufluß vollkommen gleichmäßig gemischter Elektrolytlösung aus dem Raum oberhalb der Anode in den Raum unter derselben gesorgt ist, da bei unregelmäßigem und nicht in der angegebenen Weise erfolgendem Zufluß sofort eine Störung in der normalen Schichtenbildung unter der Trennungszone und damit eine Veränderung in dem Zusammensetzungsverhältnisse der unteren, das Ätzkali enthaltenden Schichten eintritt.

Einen nach diesen Grundsätzen konstruierten Apparat stellt Fig. 72 — 78 dar.

In denselben ist Fig. 72 der Längsschnitt, Fig. 73 der Querschnitt, Fig. 74 die Seitenansicht, Fig. 75 die Oberansicht einer einzelnen Zersetzungszone. Dieselbe bildet einen im Verhältnis zu seiner Länge schmalen, unten offenen, oben geschlossenen Kasten

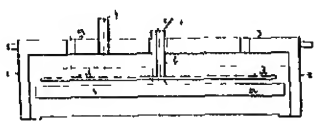


Fig. 72



Fig. 73.

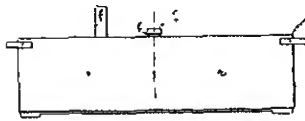


Fig. 74

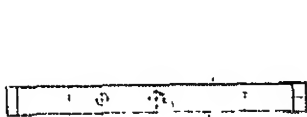


Fig. 75

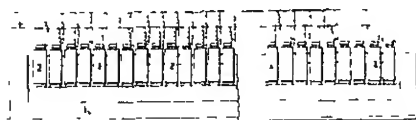


Fig. 76

aus Eisenblech, welcher inwendig mit einer den elektrischen Strom nichtleitenden und für Flüssigkeiten undurchlässigen Schicht derart ausgekleidet ist, daß dieselbe den Blechrand nach unten etwas überragt. Der horizontal liegende Kohlestab *a* bildet die Anode, seine senkrechten, ebenen Seitenflächen schließen an die Innenfläche der Zelle so an, daß nur ein nach Millimetern bemessener Zwischenraum hier bleibt, ebenso reichen auch die Endflächen des Kohlenstabes bis fast zur Berührung an die inneren Stirnwände des Kastens heran (in Fig. 72) ist der Zwischenraum noch verhältnismäßig zu groß gezeichnet). Die Anode erhält ihren Strom durch das mit ihr fest verbundene Kohlenstück *b*, welches, um jegliche Gasentwicklung an seiner Oberfläche zu verhindern und es vor allen zerstörenden Einflüssen zu schützen, mit einem isolierenden Überzug versehen ist. Dieses Kohlenstück dient gleichzeitig für die Zuführung der frischen Elektrolytlösung und ist darum als Rohre ausgebildet, indem es einen zentralen Kanal *c* trägt, welcher mit

ingesetzten Verteilungsröhren d kommuniziert, die in
nung oberhalb des Anodenkörpers mit diesem parallel
rch eine Anzahl in diesen Verteilungsröhren ange-
brachten kleiner, entsprechend dimensionierter Löcher wird die in
den Hohlraum des senkrechten Kohlenstückes eingeführte Elektrolyt-
lösung möglichst gleichmäßig über den horizontalen Querschnitt der
Zelle verteilt.

Selbstverständlich ist diese Verwendung des senkrechten Kohlen-
stückes zu dem doppelten Zwecke der Stromzuführung und Zu-
leitung der Elektrolytlösung kein wesentliches Merkmal des Appa-
rates und kann ebenso wie die oberhalb des Anodenkörpers an-
gebrachten horizontalen Verteilungsröhren durch eine andere Ein-
richtung, welche die gleichmäßige Verteilung der Elektrolytlösung
über dem Anodenkörper sichert, ersetzt werden.

Als Kathoden dienen bei Anwendung von Eisenblechzellen
die Außenwände der Zelle, so weit sie in die Flüssigkeit eintauchen,

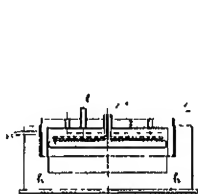


Fig. 77.

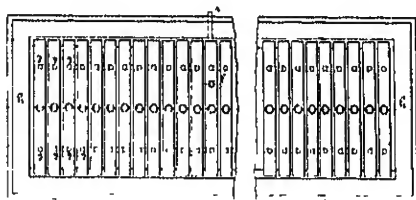


Fig. 78.

doch können dieselben bei Wahl eines nichtleitenden Materials für
die Herstellung der Zellen auch getrennt von dieser angebracht
werden, und müssen dieselben dann oberhalb des unteren Randes
der Zelle nächst der Außenwand derselben zu liegen kommen

Die Öffnungen f und g in der Decke der Zelle dienen für
den Abzug des Chlorgases, und zwar ist f , wie aus Fig. 78 hei-
vorgeht, nur bei je einer Zelle eines aus mehreren Zellen bestehen-
den Bades angebracht und dazu bestimmt, die Leitung aufzunehmen,
welche das Chlorgas seiner weiteren Bestimmung zuführt, während
die Öffnungen g für die Aufnahme von Rohrverbindungen bestimmt
sind, durch welche das Chlorgas von Zelle zu Zelle übertreten
kann. Fig. 76 ist der Längsschnitt, Fig. 77 der Querschnitt, Fig. 78
die Oberansicht eines aus einer größeren Anzahl Zellen zusammen-
gestellten Bades. Die Zellen sind in einen aus isolierendem Ma-
terial hergestellten oder mit solchem ausgekleideten Kasten h so
eingesetzt, daß unterhalb derselben und seitlich genügender Raum
für die Aufnahme der alkalischen Lauge vorhanden ist. Der für